



Conception, fabrication et caractérisation d'un biocapteur SPR à base de guides d'ondes photoniques sur substrat de verre

Sandie de Bonnault

► To cite this version:

Sandie de Bonnault. Conception, fabrication et caractérisation d'un biocapteur SPR à base de guides d'ondes photoniques sur substrat de verre. Optique / photonique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAT040 . tel-01357458

HAL Id: tel-01357458

<https://theses.hal.science/tel-01357458>

Submitted on 29 Aug 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

*préparée dans le cadre d'une **cotutelle** entre la **Communauté
Université Grenoble Alpes** et l'**Université de Sherbrooke***

Spécialité : **Optique et Radiofréquences**

Arrêté ministériel : le 7 août 2006

Présentée par

Sandie DE BONNAULT

Thèse codirigée par **Jean-Emmanuel BROQUIN**
et **Paul CHARETTE**

préparée au sein de l'**IMEP-LaHC** dans l'**École Doctorale EEATS**
et du **LABO** de l'**Université de Sherbrooke**

Conception, fabrication et caractérisation d'un biocapteur SPR à base de guides d'ondes photoniques sur substrat de verre

Thèse soutenue publiquement le **28 juin 2016**,
devant le jury composé de :

M. Michel MEUNIER

Professeur au Département de Génie Physique de l'École Polytechnique de
Montréal, Rapporteur

M. Michael CANVA

Directeur de recherche au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique,
Rapporteur

M. Simon FAFARD

Professeur à la faculté de Génie de l'Université de Sherbrooke, Examineur

M. Jean-Emmanuel BROQUIN

Professeur des Universités à Grenoble-INP, Codirecteur de thèse

M. Paul CHARETTE

Professeur à la faculté de Génie de l'Université de Sherbrooke, Codirecteur
de thèse)



REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier messieurs Gérard Guibaud et Jean-Emmanuel Broquin, directeurs du laboratoire IMEP-LaHC pendant la durée de mon doctorat à Grenoble, ainsi que monsieur Paul Charrette directeur de l'équipe LABO à l'université de Sherbrooke pour m'avoir accueillie et permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse pour l'intérêt dont ils ont fait preuve envers mon travail. Ainsi, je remercie messieurs Michel Meunier et Michael Canva pour avoir accepté d'examiner mon travail et monsieur Simon Fafard pour avoir également accepté le travail de rapporteur pour l'université de Sherbrooke.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement Jean-Emmanuel Broquin et Paul Charette pour leur encadrement bienveillant. Merci à Jean-Emmanuel pour toutes ces heures passées à m'expliquer des théories et des concepts scientifiques avec entrain et patience. Quel plaisir d'écouter, de comprendre les choses et de découvrir toutes les analogies et ponts qui existent entre les domaines. Ces moments précieux me rappellent pourquoi j'ai choisi de faire de la science. Merci aussi de m'avoir toujours fait confiance et d'avoir pris le temps de me montrer toutes les forces de mon projet dans mes moments de découragement. Merci à Paul pour son professionnalisme et son calme. Merci d'avoir été là pour toutes les réunions malgré la distance et merci pour son écoute, sa patience et son aptitude à se mettre au niveau des étudiants.

Rien de tout cela n'aurait également été possible sans les équipes des laboratoires de Grenoble et Sherbrooke. Merci donc à Aude Bouchard pour son travail colossal sur la plateforme technologique de Grenoble, pour sa patience et son dévouement à aider dès qu'elle peut. Merci pour toutes ces heures passées à m'expliquer et me montrer les manips et à réfléchir avec moi sur les difficultés techno rencontrées ☺ Merci à Gregory Grosa pour sa grande aide sur la plateforme d'optique, et pour m'avoir sauvé la vie plusieurs fois en manip ! Un grand merci à Davide Bucci pour son logiciel AFMM et pour tout ce temps passé à m'épauler dans les simulations et plus généralement sur mes différentes questions scientifiques et métaphysiques. Merci aussi à Lionel Bastard, maître de l'injection et de l'analyseur de spectre, toujours présent pour m'aider en manips. Merci à Élise Ghibaudo pour son accompagnement, et plus particulièrement dans la préparation de la conférence Photonic West de 2015. Merci à Franz Bruckert du LMGP pour les nombreuses discussions de biologie à Grenoble et pour son aide dans les tests de mes dispositifs. Merci aussi à Guy Vitrant pour toutes les discussions très utiles sur la théorie de mon dispositif et pour son suivi bienveillant. Merci à Élodie Jordan pour son aide dans les manips d'enterrage, toujours prête à donner un coup de main ! Merci à Serge Bas pour son aide sur l'installation et le débogage de logiciels et à Xavier Mescot pour son aide sur les manips d'AFM. Enfin merci à l'équipe de l'administration de l'IMEP-LaHC, Isabelle

Michelin, Annaïck Moreau, Dalhila Alouani, et Valérie Miscioscia pour leur efficacité et leur gentillesse.

À Sherbrooke, merci tout d'abord à Pierre Jean Zermatten pour son encadrement attentif et patient pendant la première année de thèse à Sherbrooke. Merci également à Rémy Béland pour avoir eu la patience d'expliquer et de montrer son travail à une étudiante en première année de thèse qui n'était pas encore très décidée sur la direction à donner à ses recherches. Merci à Thomas Söllradl pour son aide depuis le CHU concernant les applications biologiques, et également à Jean Pierre Cloarec et pour les discussions de biologie et pour sa participation à mon jury d'examen prédoctoral à Sherbrooke. De même merci à Andrew Kirk et à Ali Belarouci d'avoir fait partie de ce jury. Enfin plus récemment, un gros merci à Guillaume Beaudin pour la prise en charge des simulations Photon Design pendant ma rédaction!

Ces quatre années n'auraient pas été aussi agréables sans mes amis, mes collègues et une bonne dose d'humour ! Merci à Marie, ma super coloc qui a dû nous supporter, moi et Proutproute pendant plus d'un an avec nos hauts et nos bas. Merci pour le serrage de coudes, les soirées de papotage et le concours de moustiques écrasés. Merci à mes premiers co-bureaux Fabien et Hana qui m'ont accueilli au labo de Grenoble et grâce à qui j'ai eu pleins de conversations intéressantes et intenses ! Merci à mes seconds co-bureaux, Zonzon, Nisrine et Bob, trio d'enfer, on s'est quand même bien amusés! Merci à Gerardo, co-bureau de quelques mois pour les soirées footing et concerts de musique ☺ Un grand merci à Jérôme et Luca pour les week ends sportifs, heureusement que vous étiez la ! Merci au bureau des gars : Thomas, Corentin et Timothée pour leur ouverture d'esprit, leurs histoires incroyables et leur travail de fond sur mon éducation internet ☺ Merci au groupe du midi, avec Medhi, Greg, Jérôme, Luca, Fabien, Thomas, Corentin, Timothée, Claire, Louison, Élodie, Marco, Nisrine et tous les autres de passage : j'ai rarement eu des repas aussi drôles, passionnés et instructifs. Merci à l'équipe des permanents, dont Aude, Élise, Adriana et Quentin toujours agréables, pleins d'humour et dispo pour rendre des services. Merci aussi bien entendu à ma chère Élo, Pierrot, Adeline, Amandine et Hervé pour les soirées qui changent les idées et les belles balades. Enfin un gros merci à Manu et Lydie pour la découverte de la gastronomie, la bonne musique et les discussions philosophiques. Il fait bon vivre à Grenoble !

Merci également à l'équipe de l'université de Sherbrooke Thierry, Rémy, Pierre Jean, Alan, Thomas, Jean-Nicolas, et tous les autres de passage dans notre box pour leur accueil et leur bonne humeur. Merci aussi à toutes les personnes que j'ai rencontré à l'université de Sherbrooke et qui ont animé mes lunchs et mes soirées : Elias, Dominic, Patrick, Vincent (les super trajets pour aller à McGill ☺), Mélanie, Li et Etienne, Nicolas, Carolyn, Gitanjali, Arnaud et Floriane et tous ceux dont le nom n'apparaît pas ici. Merci pour tous les bons moments passés avec vous! Enfin merci à ma mère, ma sœur et mon Kyle pour leur immense soutien, leur amour et leur bienveillance tout au long de ces années, je n'aurais pas pu le faire sans vous ☺

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
1 CONTEXTE ET OBJECTIFS	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 Biocapteurs	4
1.2.1 Chaîne de détection et logique de l'intégration	4
1.2.2 Systèmes en optique intégrée.....	8
1.3 Détection SPR intégrée	13
1.4 SPR intégrée adaptée aux milieux aqueux.....	18
1.4.1 Les types de couches d'accroche	18
1.4.2 Les systèmes de détection en milieu aqueux	19
1.5 Détection Multi-analyte	23
1.6 Objectifs du projet.....	27
1.6.1 Objectifs.....	27
1.7 Conclusion	29
2 ÉTUDE THÉORIQUE ET DIMENSIONNEMENT DU DISPOSITIF	31
2.1 Introduction.....	31
2.2 Présentation des modes guidés et des modes plasmoniques.....	32
2.2.1 Le guide diélectrique.....	32
2.2.2 La résonance plasmonique de surface.....	40
2.3 Étude modale de la structure couplant mode guidé et mode plasmonique	46
2.3.1 Principe de l'accord de phase	47
2.3.2 Étude et dimensionnement avec la technique de l'accord de phase	49

2.4	Outils de simulation	57
2.5	Étude modale de la zone de détection.....	59
2.5.1	Étude des modes de la structure sur BF33	59
2.5.2	Étude de la résonance à l'aide des modes hybrides	64
2.5.3	Bilan.....	72
2.6	Étude de la propagation et dimensionnement de la couche de métal	73
2.6.1	Logiciels et paramètres de simulation pour la propagation	74
2.6.2	Étude de la résonance et design de la couche d'or.....	75
2.7	Conclusions sur l'étude du dispositif sur BF33	79
3	FABRICATION ET CARACTÉRISATION	84
3.1	Fabrication	84
3.1.1	Réalisation des guides.....	84
3.1.2	Dépôt de la couche d'or	88
3.1.3	Découpage et polissage.....	91
3.1.4	Paramètres de fabrication des dispositifs.....	92
3.2	Caractérisation des dispositifs.....	95
3.2.1	Bancs de caractérisation.....	95
3.2.2	Grandeurs de caractérisation.....	101
3.2.3	Résultats de caractérisation.....	103
3.2.4	Comparaison avec les résultats théoriques	111
3.3	Conclusion	114
4	VERS UNE DÉTECTION MULTI-ANALYTE : FAISABILITÉ ET PERSPECTIVES 117	
4.1	Les types de détection multi-analyte.....	117
4.1.1	Définition de la détection multi-analyte	117

4.1.2	Description des techniques multi-analytes.....	118
4.2	Dimensionnement, fabrication et caractérisation des dispositifs avec modification du mode guidé.....	121
4.2.1	Dispositifs basés sur le BF33.....	121
4.2.1	Dispositif basé sur le GO14.....	125
4.3	Dimensionnement, fabrication et caractérisation du dispositif avec modification du mode plasmonique	136
4.3.1	Dimensionnement	136
4.3.1	Fabrication et caractérisation du dispositif.....	140
4.3.1	Comparaison avec les résultats théoriques	145
4.3.1	Synthèse des résultats	149
4.4	Conclusion	149
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		151
BIBLIOGRAPHIE.....		154

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Description des éléments de la chaîne de mesure dans un biocapteur.	5
Figure 1.2 : Exemple de système intégré permettant la caractérisation des particules contenues dans l'échantillon par cytométrie de flux. Issu de [6].	6
Figure 1.3 : Lab-On-a-Chip en optique intégrée contenant la source, la zone de détection et les photodiodes pour l'acquisition du signal. Issus de [13].	7
Figure 1.4 : Vue de profil du système de la figure 1.3 mettant en valeur les différentes technologies et les différents matériaux du dispositif optique. Issu de [13].	8
Figure 1.5 : Structures proposées par Miller en 1969: (1) correspond à une guide planaire, (2) à un résonateur, (3) à un coupleur directionnel et (4) à une jonction. Issue de [14]	9
Figure 1.6 : Schéma de l'échange entre les ions B^+ contenus dans le sel et les ions A^+ du verre à travers l'ouverture du masque.	10
Figure 1.7: Système interférométrique permettant la détection mutli-analyte. Issu de [24].	12
Figure 1.8 : Système utilisé par A. Otto pour exciter les plasmons de surface. Issue de [29]. ..	15
Figure 1.9: Courbes typiques de décalage de l'excitation plasmonique en angle (a) ou en longueur d'onde (b). Issu de [31]	15
Figure 1.10 : Excitation d'un plasmon à l'aide d'un prisme (a), d'un réseau de diffraction (b) et d'un guide optique (c). Issu de [31].	16
Figure 1.11 : Zone de détection SPR avec excitation par guide optique intégré. Issu de [34].	17
Figure 1.12 : Schéma d'une couche d'hydrogel, matrice de polymères, ne contenant pas d'eau (à gauche) et gonflée d'eau (à droite)	19
Figure 1.13 : Dispositif optique intégré de détection SPR pour milieu aqueux proposée par Wilkinson. Issue de [48].	21
Figure 1.14 : Dispositif de détection SPR en milieu aqueux proposé par Homola. Issu de [35]	21
Figure 1.15 : Dispositif intégré basé sur l'excitation du plasmon par un réseau de Bragg. Issu de [51].	22
Figure 1.16 : Structure d'imagerie SPR sur prisme.	24

Figure 1.17 : Exemple de résultat d'imagerie SPR. Issu de [62]	24
Figure 1.18 : Système à deux canaux pour le multiplexage en longueur d'onde. Issu de [66] .	25
Figure 1.19 : Système de multiplexage basé sur l'utilisation d'une couche de diélectrique pour décaler la résonance. Issu de [67].	26
Figure 1.20 : Dispositif intégré pour le multiplexage spectral basé sur l'utilisation de deux couches de métaux de nature différente. Issu de [68].	26
Figure 1.21 : Schéma du dispositif intégré de détection SPR proposé	28
Figure 1.22 : Principe du dispositif basé sur le multiplexage en longueur d'onde pour trois zones de détection et trois analytes différents.....	28
Figure 2.1 : Schéma du capteur basé sur substrat de verre BF33, composé du guide sur substrat de verre et de la couche de métal. La direction de propagation est selon l'axe z.	31
Figure 2.2 : Profil d'un (a) guide plan, (b) guide canal, (c) guide diffusé. La valeur d'indice la plus basse est représentée par la couleur bleue, la valeur la plus grande par la couleur rouge. Direction de propagation selon l'axe z.	32
Figure 2.3 : Coupe d'un guide plan selon l'axe x. L'axe de propagation est l'axe z.	33
Figure 2.4 : Profil des modes de la structure en fonction de la valeur de leur indice effectif. Avec $n_{sup} < n_{sub}$. D'après [69].	36
Figure 2.5 : Profil d'indice d'un guide d'ouverture 1 μ m échangé pendant 30 min (a) et profil de champs du mode fondamental simulé pour $\lambda = 700$ nm (b)	39
Figure 2.6 : Guide plan de cœur à épaisseur nulle modélisant le guide plasmonique à l'interface métal-diélectrique	40
Figure 2.7 : Profil du mode plasmonique existant à l'interface entre l'or et un diélectrique d'indice 1,33, et ce pour trois longueurs d'onde différentes.....	42
Figure 2.8 : Schéma d'une couche de métal d'épaisseur finie comprise entre $e/2$ et $-e/2$	43
Figure 2.9 : Profil des modes symétriques et antisymétriques pour $e = 50$ nm, $n_d = 1,47$ et $\lambda = 700$ nm	44
Figure 2.10 : Indice effectif (courbes de gauche) et atténuation (courbes de droite) des deux modes plasmoniques pour $n_d = 1,47$ et $\lambda = 700$ nm dans le cas d'une structure symétrique....	44
Figure 2.11 : Profils des modes plasmonique pour une structure où $n_{d1} = 1,47$, $n_{d2} = 1,41$ et $\lambda = 700$ nm.	45

Figure 2.12 : Indice effectif (courbes de gauche) et atténuation (courbes de droite) des deux modes plasmoniques pour $\lambda = 700$ nm dans le cas d'une structure asymétrique.	46
Figure 2.13 : Schéma de la structure couplant le mode du guide d'onde ϕ_2 et le mode plasmonique ϕ_1	48
Figure 2.14 : Technique de l'accord de phase dans le cas d'un couplage guide-plasmon. Le croisement des dispersions des deux modes permet de trouver la longueur d'onde de résonance.	49
Figure 2.15 : Zone d'indices effectifs accessibles par le mode fondamental d'un guide dans le substrat de verre BF33	51
Figure 2.16 : Indice effectif en fonction de la longueur d'onde pour le mode fondamental d'un guide BF33 échangé pendant 30 min à travers une fenêtre de $0,8 \mu\text{m}$	53
Figure 2.17 : Profil d'indice du guide sur BF33 simulé avec le programme de différences finies de l'IMEP-LaHC. Les dimensions sont en μm	54
Figure 2.18 : Positions des résonances (courbe de gauche) et sensibilités (courbe de droite) pour la structure dimensionnée et différents indices d'analyte	55
Figure 2.19 : Profondeur de pénétration du mode plasmonique en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte.	56
Figure 2.20 : Schéma des différentes zones du dispositif et de leurs paramètres. La direction de propagation est selon l'axe z.....	59
Figure 2.21 : Profils des trois modes hybrides décrits dans l'article de J. Ctyroky.	60
Figure 2.22 : Schéma et dimensions de la structure en entrée du logiciel AFMM pour le calcul des modes hybrides	61
Figure 2.23 : Courbes d'indice effectif (haut) et d'atténuation (bas) en fonction de la longueur d'onde pour les trois modes hybrides de la structure dimensionnée	62
Figure 2.24 : Distribution d'amplitude des trois modes hybrides pour trois longueurs d'onde différentes (avant la résonance, pendant la résonance et après la résonance)	63
Figure 2.25 : Indice effectif des modes hybrides TM_1 et TM_2 superposé aux courbes d'indices effectifs utilisés pour l'accord de phase de la partie 1.3.2.....	64
Figure 2.26 : Schéma représentant la démarche de calcul de la transmission totale dans la structure composée de trois zones (injection, détection et collection).....	65

Figure 2.27 : Profil du mode hybride TM_2 de la zone de détection et du mode fondamental de la zone d'injection utilisés pour le calcul du coefficient de couplage à $\lambda = 700$ nm	68
Figure 2.28 : Évolution de la transmissions en fonction de la longueur d'or L (hypothèse des modes orthogonaux). Guide sur BF33 d'ouverture $0,8 \mu m$ échangé pendant 30 min, épaisseur d'or de 50 nm.	68
Figure 2.29 : Coefficients de couplage pour la structure dimensionnée des modes hybrides $TM_{0,1,2}$ en fonction de la longueur d'onde.	70
Figure 2.30 : Lien entre la transmission T et les atténuations des modes TM_1 et TM_2	71
Figure 2.31 : Profondeur de pénétration en fonction de la longueur d'onde, pour les modes hybrides TM_1 , TM_2 et pour le mode plasmonique unique.....	72
Figure 2.32 : Comparaison des transmissions calculées avec la prise en compte de 3 modes et 10 modes pour la structure dimensionnée.....	73
Figure 2.33 : Schéma et paramètres de la structure simulée par la propagation AFMM	75
Figure 2.34 : Dimensions de la structure en entrée du logiciel AFMM pour la simulation de propagation	76
Figure 2.35 : Résonances pour la structure dimensionnée ($t = 30$ min, $W = 0,8 \mu m$, $e = 50$ nm, $L = 1100 \mu m$) et pour deux valeurs différentes de n_a	77
Figure 2.36 : Comparaison des résultats de simulation de propagation pour les logiciels AFMM et Photon Design pour la structure simulée et $e = 65$ nm	78
Figure 2.37 : Résonances obtenues pour le dispositif dimensionné et quatre épaisseurs d'or différentes	79
Figure 3.1 : Étapes de fabrication du guide optique en salle blanche.....	85
Figure 3.2 : Schéma d'un guide enterré sélectivement le long de la direction de propagation.	86
Figure 3.3 : Schéma du procédé d'enterrage.	87
Figure 3.4 : Profils de concentration C simulés avant et après enterrage sélectif. a) Création du cœur. b) Guide enterré thermiquement. c) Guide enterré sous champs.....	88
Figure 3.5 : Procédé de fabrication de la bande de métal dans le cas d'un guide de surface....	89
Figure 3.6 : Procédé de fabrication de la couche de métal pour un guide enterré sélectivement	89

Figure 3.7 : Profil des couches d'or par AFM pour trois échantillons avec deux épaisseurs de métal différentes.....	90
Figure 3.8 : Masque souple utilisé avec les guides de surface pour la fabrication de la bande d'or par photolithographie	91
Figure 3.9 : Machines de découpe et de polissage des échantillons	92
Figure 3.10 : Schéma non à l'échelle des deux dispositifs fabriqués sur BF33. Le premier basé sur un guide de surface (Éch.1) et le second basé sur un guide enterré sélectivement (Éch.2)	92
Figure 3.11 : Profil du potentiel en volts pour un enterrage sélectif dans le BF33 pour un écran de 1 cm.....	93
Figure 3.12 : Photo des deux dispositifs fabriqués. Éch1 : Guides de surface. Éch2 : Guides enterrés sélectivement.....	95
Figure 3.13 : Schéma du banc de caractérisation de profil de mode	96
Figure 3.14 : Photo du banc de profil de mode (gauche) et de la répartition de puissance obtenue pour un mode guidé (droite)	97
Figure 3.15 : Photo du banc pour déterminer la profondeur d'enterrage et exemple de profil de puissance obtenue pour un guide enterré.....	97
Figure 3.16 : Schéma du montage pour les mesures de pertes	98
Figure 3.17 : Photo du banc de caractérisation des pertes	99
Figure 3.18 : Schéma du montage utilisé pour l'analyse spectrale	99
Figure 3.19 : Photo du banc d'analyse spectrale avec les platines de déplacement et le montage permettant de visualiser la surface du dispositif, facilitant ainsi l'étape d'injection.....	101
Figure 3.20 : Banc de caractérisation constitué d'une fibre d'injection multimode, d'un objectif de microscope (x25), d'un polariseur et d'une lentille pour refocaliser le faisceau dans la fibre de l'analyseur de spectre.....	101
Figure 3.21 : Découpe de l'échantillon 1 contenant la zone pour l'étude spectrale et la zone pour l'étude de pertes	104
Figure 3.22 : Spectres obtenus pour un guide de surface d'ouverture $W=0,8\mu\text{m}$ et différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte.....	106
Figure 3.23 : Courbes obtenues pour un guide enterré d'ouverture $W = 0,8\mu\text{m}$ et pour différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte.....	107

Figure 3.24 : photo de l'échantillon 2 sur le banc d'analyse spectrale.....	108
Figure 3.25 : Position des résonances pour le guide de surface et le guide enterré et pour différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte.....	109
Figure 3.26 : Calcul et comparaison des sensibilités pour les échantillons 1 et 2 et pour différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte.....	110
Figure 3.27 : Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour $n_a=1,41$ et $n_a=1,42$ pour le guide de surface	111
Figure 3.28 : Comparaison des techniques de simulation et des résultats expérimentaux pour la position de la résonance	112
Figure 3.29 : Comparaison entre la sensibilité obtenue par simulation et celle obtenue expérimentalement.....	113
Figure 3.30 : Simulation de propagation pour deux couches d'ADN différentes	116
Figure 4.1 : Schéma d'un système de détection multi-analyte à trois zones avec changement de milieu	117
Figure 4.2 : Schéma d'un système de détection multi-analyte à trois zones avec un milieu commun.....	118
Figure 4.3 : Schéma d'un guide segmenté de pas Λ et de taux de vide $s = \Gamma\Lambda$	120
Figure 4.4 : Courbes d'accord de phase entre les modes plasmoniques et les modes guidés de guides fabriqués avec une ouverture $W = 0,8 \mu\text{m}$ et $W = 2 \mu\text{m}$	122
Figure 4.5 : Simulation de propagation pour deux ouvertures de guide différentes, pour un indice d'analyte n_a de 1,41 et pour une longueur métallisée (Au) de $1000 \mu\text{m}$	123
Figure 4.6 : Transmissions expérimentales pour un indice de l'analyte de 1,41 et pour différentes ouvertures de guide W dans le BF33	124
Figure 4.7 : Transmissions pour des guides segmentés (a) de pas différent et pour un taux de vide fixé à 25 % (b) de taux de vide différents et pour un pas fixé à $3\mu\text{m}$	125
Figure 4.8 : Zones d'indice effectif atteignables par les modes guidés dans le GO14 et le BF33 superposées aux courbes de dispersion des modes plasmoniques	126
Figure 4.9 : Accord de phase pour des guides GO14 échangés pendant 4 min à travers des ouvertures de $1 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$. En pointillés guides enterrés et en continu guides de surface ..	127

Figure 4.10 : Décalage des résonances entre celles obtenues pour $W = 1 \mu\text{m}$ et pour $W = 3 \mu\text{m}$ en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte.....	128
Figure 4.11 : Simulation de la transmission du guide de surface d'ouverture $W=3 \mu\text{m}$, pour différentes longueurs d'or et pour $n_a=1,47$	129
Figure 4.12 : Simulation de transmission pour les guides enterrés dans le GO14 et d'ouverture $W = 1 \mu\text{m}$ et $W = 3 \mu\text{m}$ pour $n_a=1,47$	130
Figure 4.13 : Transmissions expérimentales obtenues pour $W = 1 \mu\text{m}$ et pour un indice de réfraction de l'analyte n_a compris entre 1,42 et 1,48.	131
Figure 4.14 : Sensibilité théorique (calculée avec les courbes d'accord de phase) et sensibilité expérimentale pour un guide enterré d'ouverture $W = 1 \mu\text{m}$	132
Figure 4.15 : Transmissions expérimentales pour un indice d'analyte $n_a = 1,47$ et différentes ouvertures $W = 1, 2, 3$ et $4 \mu\text{m}$	133
Figure 4.16 : Profil des modes de la structure totale sur GO14 pour une ouverture W supérieure à $2 \mu\text{m}$	134
Figure 4.17 : Superposition des calculs de transmission pour $W= 3 \mu\text{m}$, en utilisant le mode fondamental puis le second mode du guide comme mode en injection et collection.....	135
Figure 4.18 : Courbes de dispersion des modes plasmoniques pour l'or et pour l'argent superposées à celles pour un guide échangé dans le BF33 à travers une ouverture de $0,8 \mu\text{m}$	137
Figure 4.19 : Position théorique de la résonance pour un système basé sur l'or et sur l'argent en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte. Basé sur la technique de l'accord de phase. .	138
Figure 4.20 : Résultat de la simulation de propagation pour dans les deux cas un métal d'épaisseur 50 nm et de longueur $1000 \mu\text{m}$ et pour un analyte d'indice 1,41	139
Figure 4.21 : Simulation de propagation pour deux zones métallisées (or et argent) en cascade de paramètres identiques aux structures étudiées dans la figure 4.20.....	140
Figure 4.22 : Schéma de l'échantillon avec guide enterré sélectivement et couches d'or (gauche) et d'argent (droite).	140
Figure 4.23 : Rapport des parties imaginaire et réelle des permittivités de l'or et de l'argent en fonction de la longueur d'onde	141
Figure 4.24 : Photo de l'échantillon 3 sur BF33	143

Figure 4.25 : Spectres expérimentaux obtenus pour un guide d'ouverture $0,8\ \mu\text{m}$ et une couche d'argent de $45\ \text{nm}$ passivée par $5\ \text{nm}$ d'or.....	144
Figure 4.26 : Superposition des résultats expérimentaux obtenus pour l'or et pour l'argent séparément, pour un guide enterré sélectivement caractérisé dans les mêmes conditions	145
Figure 4.27 : Comparaison des résonances expérimentales et des résonances obtenues par simulation de propagation pour un indice de réfraction de l'analyte $n_a=1,41$	146
Figure 4.28 : Sensibilité de l'argent théorique (calculé par la technique de l'accord de phase) et sensibilité expérimentale.....	147
Figure 4.29 : Position théoriques et expérimentales des résonances pour l'or et pour l'argent	148
Figure 4.30 : Décalage de la position des résonances pour l'or et pour l'argent	148

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Résumé des choix et de leur apport pour le dispositif proposé	29
Tableau 2-1 : Résumé des principaux paramètres de la résonance, issus des différentes méthodes de simulation, pour la structure dimensionnée	80
Tableau 2-2 : Rappel des dimensions et caractéristiques du dispositif sur BF33	82
Tableau 3-1 : Résumé des paramètres de fabrication des échantillons 1 (guides de surface) et 2 (guides enterrés sélectivement).....	94
Tableau 3-2 : Paramètres de fabrication des échantillons 1 (guides de surface) et 2 (guides enterrés sélectivement).....	108

INTRODUCTION

Malgré le grand nombre de détecteurs utilisés dans le domaine de la biologie depuis plusieurs dizaines d'années, beaucoup d'entités et de réactions biochimiques restent encore à étudier. Parmi les défis actuels, se trouvent les réactions biologiques encore peu connues et pour lesquelles il est nécessaire de croiser plusieurs informations. C'est par exemple le cas de l'étude des interactions intermoléculaires à l'interface solide-liquide, nécessaire pour le développement de chimies de surface dédiées aux différentes études cliniques par laboratoire sur puce. Dans ce cadre, plusieurs techniques de détection en parallèle doivent être utilisées afin de caractériser complètement ces interactions. Ainsi, Rémy Béland (ancien thésard dans le groupe de Pr. Charette) a démontré dans son projet de doctorat qu'il était judicieux de combiner les résultats de la microcalorimétrie avec ceux de la résonance plasmonique de surface pour l'étude d'une interaction intermoléculaire basée sur l'hybridation de brins d'ADN cible sur des brins d'ADN sonde. La microcalorimétrie permet d'obtenir en temps réel la quantité de chaleur dégagée par la réaction, dont il est également possible de tirer la valeur de l'énergie libre G . La résonance plasmonique de surface quant à elle, mesure une évolution de l'indice de réfraction en temps réel et donne accès à la cinétique de la réaction et à sa constante de réaction K . À partir de ces deux mesures combinées il est alors possible de connaître, entre autre, l'enthalpie de la réaction S , complétant ainsi la caractérisation des interactions entre molécules d'ADN au niveau thermodynamique. Le travail de R. Béland s'est essentiellement concentré sur la fabrication d'un microcalorimètre intégré sur verre. C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet de doctorat présenté ici, soit de combiner plusieurs technologies de biodétection sur un substrat commun.

L'objectif principal est de dimensionner, fabriquer et caractériser un biocapteur à résonance plasmonique de surface sur verre adapté aux détections biologiques, possédant une grande plage de travail d'indice de réfraction et visant l'intégration avec d'autres techniques de détection comme le microcalorimètre. Dans cette optique, l'utilisation de la technologie d'échange d'ions sur substrat de verre constitue une solution avantageuse puisqu'elle permet non seulement d'intégrer dans le volume toute la partie transport de la lumière, laissant la surface libre pour toutes les fonctions de détection, mais aussi à plus long terme de supporter sur un même substrat

la source, la zone de détection et le système de lecture (toutes ces fonctions existant déjà dans le verre). Le laboratoire IMEP-LaHC de Grenoble maîtrise cette technologie depuis les années 80 en tant qu'expert dans les télécoms en particulier. Le but à long terme est donc de combiner plusieurs fonctions issues du laboratoire de Sherbrooke, comme la microcalorimétrie et la résonance plasmonique de surface, grâce à la technologie de fabrication sur verre du laboratoire de Grenoble. Il sera alors possible de fournir une puce intégrée sur verre, combinant plusieurs techniques de détection, permettant ainsi de recouper les informations sur une même réaction biologique.

Le second objectif de ce projet est d'étudier le potentiel de la technologie SPR intégrée sur verre pour une détection multi-analyte. De nombreux travaux ont en effet montré l'intérêt de récupérer plusieurs informations simultanément par une même technique de détection, que ce soit en comparant la mesure à une référence ou à d'autres mesures possédant des paramètres différents. Le but est donc d'évaluer les possibilités du dispositif présenté dans les paragraphes précédents pour la réalisation d'au moins deux mesures en parallèle. Dans ce cadre plusieurs dispositifs seront dimensionnés, fabriqués et caractérisés.

Le document est organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre présente l'état de l'art des transducteurs intégrés combinant résonance plasmonique de surface et optique intégrée pour la détection en biologie. Il introduit également les différents capteurs existant pour la détection multi-analyte. Le chapitre permet de justifier les choix technologiques pour le dispositif, tout en montrant l'intérêt du projet. Le second chapitre présente les principes autour de la plasmonique de surface et de l'optique intégrée, suivis de l'étude théorique et du dimensionnement du transducteur combinant ces deux technologies. À cette occasion, les outils de calcul et de simulation que nous avons mis en œuvre sont décrits et comparés. Le chapitre suivant décrit les étapes de fabrication du dispositif dimensionné, ainsi que les outils utilisés pour la caractérisation. Les résultats expérimentaux sont présentés, comparés aux simulations et les performances du dispositif sont évaluées. Le chapitre s'achève sur les perspectives liées à ce travail, à court moyen et long terme.

Le dernier chapitre décrit les différentes techniques de détection multi-analyte et présente l'étude plus détaillée de deux techniques en particulier. Dans ce cadre, plusieurs dispositifs sont dimensionnés, fabriqués et caractérisés, permettant ainsi d'évaluer le potentiel de la détection multi-analyte pour les dispositifs SPR intégrés sur verre. Le chapitre se termine avec les perspectives de l'étude.

1 CONTEXTE ET OBJECTIFS

1.1 Introduction

Ce chapitre présente le contexte et les objectifs de ce travail de doctorat. Il permet dans un premier temps d'introduire la logique de l'intégration dans le domaine des biocapteurs, en partant des premiers laboratoires sur puce (Lab-On-Chip en anglais), pour ensuite situer les capteurs optiques parmi toutes les techniques de détection et présenter leurs avantages. Il introduit également le principe de la résonance plasmonique de surface (SPR pour *Surface Plasmon Resonance*) ainsi que les capteurs l'utilisant. Une revue des dispositifs combinant optique intégrée et SPR est faite, afin de montrer les points forts de ceux-ci par rapport aux autres capteurs optiques. Étant donné que la plupart des mesures en biologie se font grâce à une couche d'accroche déposée à la surface du capteur, l'état de l'art se penche sur les systèmes intégrés SPR utilisant différents types de couches et adaptés aux milieux aqueux. La réalisation simultanée de plusieurs analyses avec un même échantillon étant d'un grand intérêt, une revue des capteurs SPR multi-analyte est également effectuée. Finalement à partir de l'analyse de cet état de l'art, les objectifs de ce travail sont présentés.

1.2 Biocapteurs

1.2.1 Chaîne de détection et logique de l'intégration

Comme le montre la figure 1.1, un biocapteur est un dispositif regroupant deux entités principales : un élément de reconnaissance biologique ou biorécepteur, et un transducteur. L'élément de reconnaissance biologique permet de faire le lien entre l'entité que l'on veut détecter et la méthode de mesure physique que l'on utilise. Il peut par exemple s'agir de brins d'ADN « sonde » fixés à la surface du détecteur et interagissant par affinité avec des brins d'ADN « cible » contenus dans l'échantillon à analyser. Il est également possible d'utiliser

différents types de protéines (procédé de liaison antigène/anticorps) ou différentes couches de matériaux (substrat) créant des liens physico-chimiques avec les espèces à étudier [1] [2].

Le transducteur est la partie qui transforme l'information venant du biorécepteur (dégagement de chaleur, émission de photons, changement de densité...) en signal physique (différence de potentiel, absorption de lumière, etc.). Dans plusieurs cas, le signal ainsi obtenu est enregistré et traité pour arriver à l'information voulue.

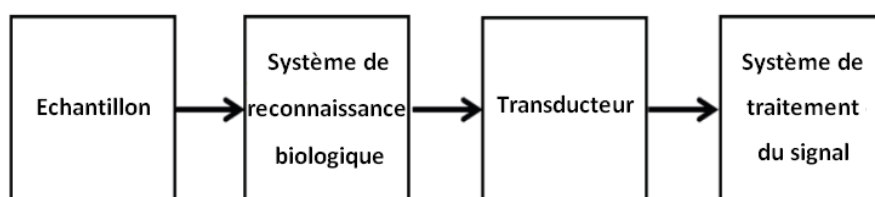


Figure 1.1: Description des éléments de la chaîne de mesure dans un biocapteur.

L'étude d'espèces biologiques en faible quantité a poussé la communauté scientifique à créer des biocapteurs intégrés pouvant traiter de très faibles volumes grâce aux techniques de la microfluidique. Cette discipline concerne le traitement et l'acheminement des fluides de volume de 10^{-9} à 10^{-18} litres. En fait, un des premiers systèmes microfluidiques correspond à l'invention de l'imprimante à jet d'encre, breveté par IBM dans les années 70 [3]. Les applications biologiques et la notion de laboratoire sur puce apparaissent quant à eux dans les années 90: il est alors question de remplacer la chaîne d'analyse d'un laboratoire classique par une simple puce dans laquelle la microfluidique remplit les fonctions de mélange, dilution, de déplacement et d'analyse des échantillons [4]. L'intégration du système ainsi obtenu lui confère de nombreux avantages car, en plus de pouvoir traiter des échantillons de très petite quantité, les faibles volumes permettent de diminuer la consommation de tous les autres produits utilisés, tels que les réactifs liés à la reconnaissance biologique. De plus, les fonctions créées automatisent et simplifient le traitement des échantillons. Au final on obtient un système beaucoup plus compact, souvent transportable, et dans la plupart des cas moins coûteux, dont un exemple est présenté à la Figure 1.2 [5].

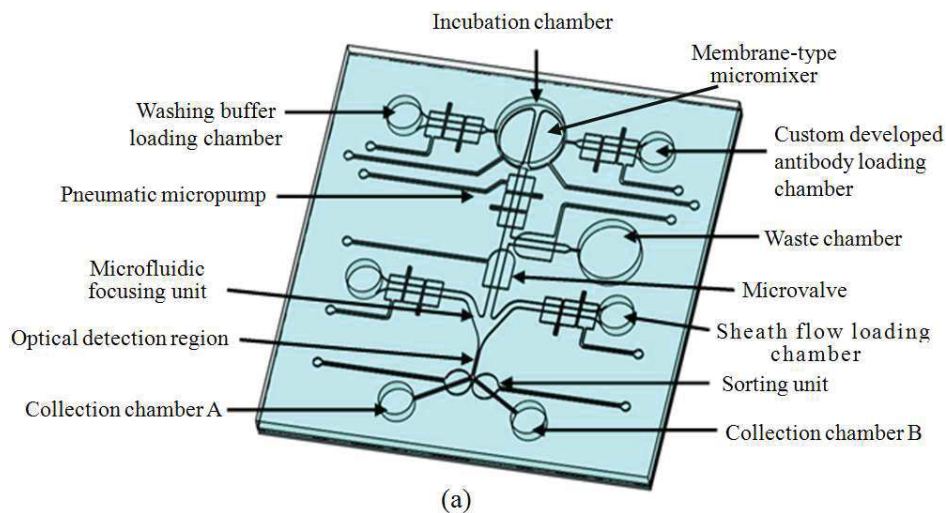


Figure 1.2 : Exemple de système intégré permettant la caractérisation des particules contenues dans l'échantillon par cytométrie de flux. Issu de [6].

Dans beaucoup de ces dispositifs, les fonctions de transduction sont cependant endossées par des systèmes beaucoup plus volumineux, comme des microscopes ou des spectromètres dans le cas de l'optique. Deux principales stratégies existent en effet : il s'agit soit de créer un dispositif portable (une puce à ADN par exemple), souvent jetable, contenant l'entité de biorecognition et la partie microfluidique, puis d'utiliser un système de transduction en volume [7], soit d'intégrer les fonctions de transduction sur le reste de la puce [8]. La seconde solution mène dans la plupart des cas à un dispositif global plus compact et robuste. Il existe de nombreux transducteurs intégrés parmi lesquels on trouve les transducteurs optiques, thermiques, électrochimiques ou mécaniques [9]. Rémy Béland, doctorant dans le groupe du Pr. Charette, a ainsi proposé un capteur basé sur la microcalorimétrie, mesurant la quantité de chaleur dégagée par l'hybridation de brins d'ADN cible sur des brins d'ADN sonde placés à la surface de la zone de détection [10]. Il existe également dans la littérature de nombreux détecteurs électrochimiques pour des applications biologiques [11] [12].

Les transducteurs en optique intégrée sont très utilisés dans la biologie car ils présentent de nombreux avantages. Tout d'abord ils possèdent une haute sensibilité et ce pour des détections aussi bien en volume qu'en surface. Ils sont également très robustes car l'utilisation d'un substrat unique permet d'avoir une bonne stabilité mécanique et thermique. En effet il n'y a plus

de problèmes d'alignement ou de raccords à faire entre les différentes parties du système puisque ceux-ci sont réglés au niveau de la conception du dispositif. Ils sont insensibles aux interférences électromagnétiques contrairement aux capteurs intégrés non optiques [9]. Une caractéristique évidemment importante pour un biocapteur est sa biocompatibilité : les matériaux le composant ne doivent ni dégrader ni contaminer le milieu biologique. Le grand nombre de matériaux disponibles en optique intégrée permet d'obtenir cette compatibilité. En plus de la sensibilité, la robustesse et la biocompatibilité, l'optique intégrée présente l'avantage d'offrir une grande diversité de solutions. Contrairement au domaine de la microélectronique pour laquelle le couple silicium-silice est prédominant, il existe en optique intégrée de nombreuses technologies basées sur des matériaux différents : non seulement le silicium et ses dérivés mais aussi les verres, les polymères et les semiconducteurs de type III-V. Aucune de ces technologies ne se démarque complètement des autres, c'est pourquoi le choix se fait en fonction de l'application visée et laisse un degré d'optimisation important. De cette caractéristique découle également le fait qu'il est courant d'intégrer plusieurs fonctions sur un même substrat (source lumineuse, zone de détection et zone de traitement du signal), conférant ainsi au biocapteur optique un haut degré de compacité, comme le présentent les Figure 1.3 et Figure 1.4.

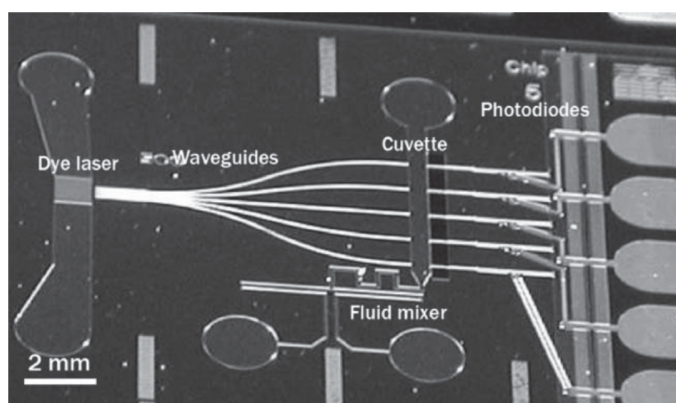


Figure 1.3 : Lab-On-a-Chip en optique intégrée contenant la source, la zone de détection et les photodiodes pour l'acquisition du signal. Issus de [13].

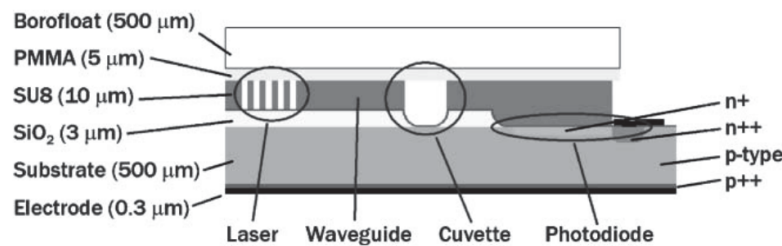
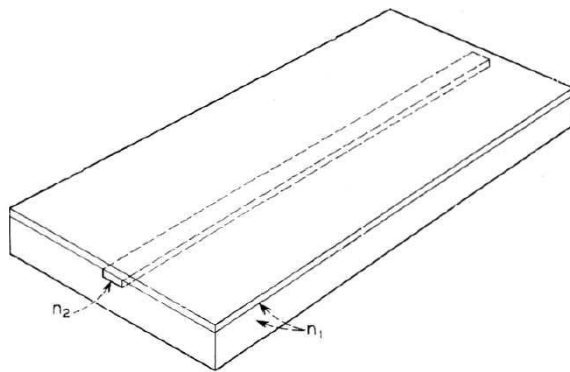


Figure 1.4 : Vue de profil du système de la figure 1.3 mettant en valeur les différentes technologies et les différents matériaux du dispositif optique. Issu de [13].

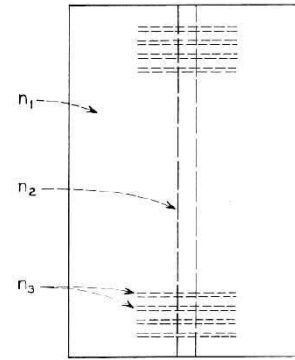
L'intégration du transducteur pour les études biologiques est donc d'un grand intérêt pour garantir un dispositif portable, robuste et peu coûteux. De plus, l'utilisation de l'optique intégrée amène une grande flexibilité dans le design ainsi qu'une ouverture sur les possibilités de détection multi-analyte. La partie suivante introduit les principes de l'optique intégrée et présente plus particulièrement les différentes familles de transducteurs optiques.

1.2.2 Systèmes en optique intégrée

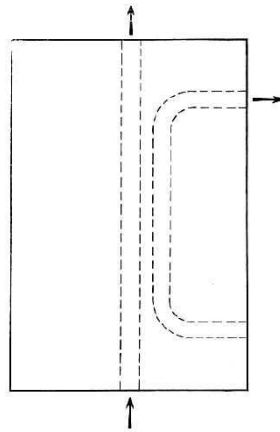
Les principes de l'optique intégrée ont été énoncées par Stewart E. Miller dès 1969 [14]. Celui-ci propose de transposer les systèmes existant en microélectronique ainsi que leur méthode de fabrication (dépôt de couches minces) dans le domaine de l'optique. Il a proposé de nombreux composants de base, dont certains sont représentés à la Figure 1.5, et introduit le guide optique intégré, structure permettant le transport de la lumière. Il est basé, comme les fibres optiques, sur le confinement d'une onde lumineuse obtenu par une différence entre les indices de réfraction du cœur du guide d'onde et de la gaine qui l'entoure.



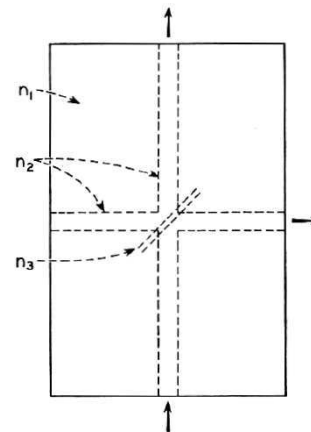
(1) — Planar waveguide formed using photolithographic techniques.



(2) — Resonator using planar waveguide



(3) — Directional coupler type hybrid.



(4) — Junction type hybrid.

Figure 1.5 : Structures proposées par Miller en 1969: (1) correspond à une guide planaire, (2) à un résonateur, (3) à un coupleur directionnel et (4) à une jonction. Issue de [14]

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, il existe de nombreux matériaux utilisables en optique intégrée. Parmi ceux-ci, un des plus utilisés en biologie est le verre. Il est privilégié sur d'autres matériaux comme le silicium pour sa biocompatibilité et sa faible conductivité thermique [15]. De plus, il permet l'utilisation de techniques efficaces pour la fabrication des dispositifs optique intégrés. En effet, l'optique intégrée sur verre apparaît au début des années 70 avec l'équipe d'Izawa qui fabrique le premier guide optique par échange d'ions [16]. Cette technologie est basée sur la modification de l'indice de réfraction du matériau grâce au remplacement de certains des ions présents dans le verre par des ions de même polarité mais de polarisabilité et/ou de tailles différentes. Elle a été étudiée et développée à Grenoble depuis la fin des années 80 et est aujourd'hui utilisée industriellement [17].

Le verre utilisé pour l'échange d'ion est un verre d'oxyde dans lequel la plupart des éléments sont sous forme cationique afin de pouvoir former des couples avec l'anion oxygène O^{2-} . Il existe trois types de composants dans le verre :

- les formateurs de réseau qui correspondent à la structure principale du verre. On trouve le plus couramment les verres silicates (SiO_2) ou borosilicates ($B_2O_3-SiO_2$).
- les intermédiaires de réseau qui, associés aux formateurs de réseau, définissent les propriétés physico-chimiques du verre.
- Les modificateurs de réseau qui sont principalement des oxydes alcalins (Na_2O , Li_2O , K_2O) et pour qui les liaisons qui les rattachent au reste de la structure sont de faible énergie.

C'est la mobilité de ces derniers cations qui est utilisée pour l'échange d'ions puisqu'il suffit de chauffer le verre pour casser leur liaison avec l'oxygène. Pour réaliser un échange d'ions, on met en contact la surface du verre contenant les ions A^+ avec un sel contenant les ions B^+ . Lorsque la température atteint une valeur suffisante (entre 300 et 500°C) les ions A^+ sont suffisamment mobiles pour sortir de la matrice du verre et être remplacés par les ions B^+ , comme illustré dans la Figure 1.6.

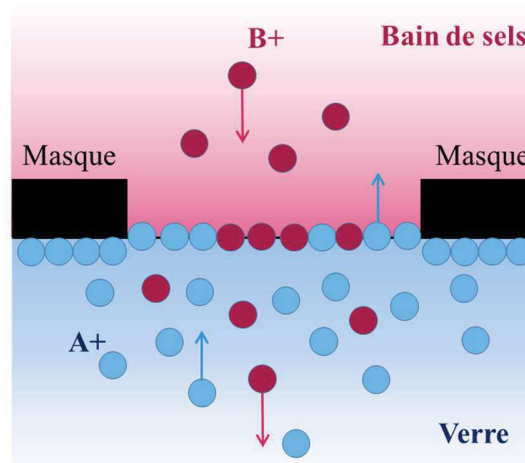


Figure 1.6 : Schéma de l'échange entre les ions B^+ contenus dans le sel et les ions A^+ du verre à travers l'ouverture du masque.

La variation d'indice due à l'échange des ions A^+ avec les ions B^+ peut être exprimée ainsi [18]:

$$\Delta n = \frac{c}{V_0} \left(\Delta R - \frac{R_0 \Delta V}{V_0} \right) \quad \text{Equ. 1.1}$$

Où c est la concentration normalisée en ions B^+ , ΔR et ΔV sont respectivement la variation de réfractivité et de volume ionique par atomes d'oxygène dues à l'échange des ions, et V_0 et R_0 , le volume et la réfractivité par atome d'oxygène du verre d'origine. Ces deux dernières variations sont liées à la différence de rayon ionique et de polarisabilité entre les ions A^+ et B^+ . Il existe plusieurs couples d'ions (A^+/B^+) possibles pour l'échange. (Na^+/K^+), (Na^+/Ag^+) et (Na^+/Tl^+) sont ceux qui sont utilisés à l'IMEP-LaHC. Le couple (Na^+/Ag^+) est le plus utilisé car il permet d'obtenir une différence d'indice suffisamment grande (0.1 RIU, « Refractive Index Unit ») sans entraîner de problèmes de biréfringence comme pour le couple (Na^+/Tl^+) [19].

Le projet se basera donc la technologie de l'optique intégrée sur verre. Un des grands avantages de cette technologie est qu'il est possible d'enterrer les guide optiques dans le volume du verre et de ne le faire affleurer à la surface qu'aux endroits où il doit interagir avec le milieu environnant. Ainsi, une grande partie de la surface est libérée pour intégrer d'autres techniques de détection comme la microcalorimétrie qui est également basée sur du verre.

Bien que la motivation de départ ainsi que les premières applications de l'optique intégrée soient issues des télécommunications optiques, de nombreux systèmes ont été proposés depuis en tant que transducteurs dans la détection biologique. Deux grandes familles de biocapteurs optiques peuvent être distinguées : les biocapteurs avec marquage et les biocapteurs sans marquage. La technique probablement la plus utilisée par les biologistes est la détection avec marquage, c'est-à-dire utilisant des éléments de reconnaissance biologique capables par exemple d'émettre de la lumière. Il s'agit de fluorophores, de boîtes quantiques ou de métaux colloïdaux qui sont fixés à l'espèce à détecter dont l'émission est ensuite collectée dans la plupart des cas par des capteurs CCD ou des microscopes. La simplicité d'utilisation et la sensibilité de la fluorescence font d'elle une technique privilégiée, très étudiée et améliorée depuis de nombreuses années [20] [21]. Le marquage possède cependant plusieurs inconvénients dus tout d'abord à la quantité des différentes étapes de préparation de l'échantillon (les étapes de marquage) qui augmentent les risques d'erreur, associé au possible « photoblanchiment » des fluorophores. De plus, il

empêche toute détection in situ puisque les marqueurs viennent contaminer l'échantillon [22]. Une seconde famille de biocapteur permet de contourner ces obstacles puisqu'elle est sans marquage. Elle implique dans la plupart des cas un transducteur sensible à des variations d'indice de réfraction. Les deux principales catégories exploitant la détection par onde évanescente sont celles basées sur l'interférométrie et celles basées sur les résonateurs. L'interférométrie permet de mesurer une différence de phase entre une onde lumineuse de référence et une onde lumineuse dont le chemin optique est modifié (par la présence d'ADN cible venant se fixer sur l'ADN sonde par exemple) [23] [24]. Une version multi-analyte est présentée à la Figure 1.7.

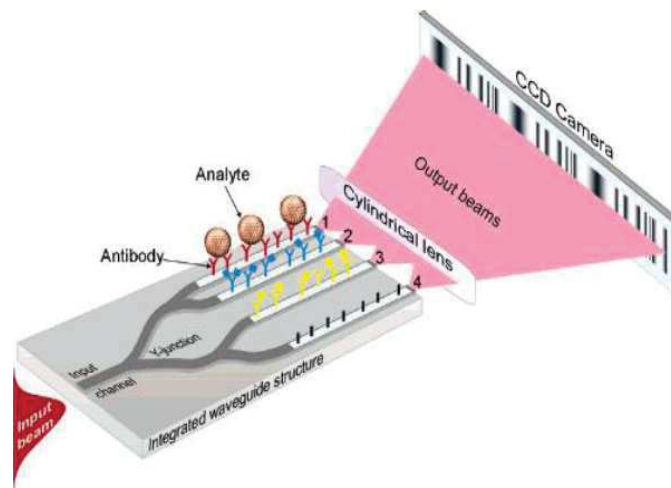


Figure 1.7: Système interférométrique permettant la détection mutli-analyte. Issu de [24].

Les résonateurs englobent tous les capteurs basés sur les cristaux photoniques, les anneaux résonant ainsi que la résonance plasmonique de surface [22] [25]. Parmi les résonateurs, la SPR est une des plus performantes du point de vue de la sensibilité parce que l'onde guidée utilisée est confinée à l'interface métal-diélectrique, ce qui maximise la proportion de l'onde dans le milieu sondé influençable par des changements dans le biorécepteur. La littérature rapporte que les techniques d'interférométrie possèdent en général une meilleure limite de détection que la SPR. Cependant, elle possède également une dynamique plus étroite [26]. Elle sera donc plus adaptée à une détection d'espèces en très faible quantité qui sont déjà identifiées. Dans le cas où la réaction étudiée est peu connue ou bien dans le cas où le dispositif doit couvrir une grande gamme d'indice de réfraction, la SPR est une des méthodes de transduction optique les plus

indiquées. Elle possède en effet tous les avantages des technologies optiques intégrées et elle est sans marquage. De plus, la SPR est connue des biologistes qui l'utilisent depuis plusieurs années (souvent en version optique « classique »), un avantage important pour l'adoption des résultats du projet.

La réalisation d'un transducteur basé sur la combinaison de l'optique intégrée sur verre et de la SPR est donc bien adaptée pour ce projet. L'alliance entre la souplesse de l'optique intégrée et la haute sensibilité de la SPR est en effet choisie afin de fournir un capteur flexible dédié à une grande gamme de réactions.

1.3 Détection SPR intégrée

Le phénomène des plasmons de surface a été observé pour la première fois par R.M. Wood en 1902 [27]. Lors d'une expérience de diffraction d'une source blanche par un réseau, il observe de fines bandes sombres qui ne seront interprétées plusieurs années plus tard, en partie par Pines et Bohm, comme une oscillation d'un plasma créée par l'excitation des électrons de conduction du métal [28]. En 1968, A. Otto et E. Kretschmann proposent la première méthode pour exciter les plasmons basée sur un prisme [29].

Un plasmon de surface correspond en effet à une oscillation de la densité de charges au niveau de l'interface entre un métal et un diélectrique. C'est une solution particulière des équations de Maxwell qui n'existe que si la partie réelle de la permittivité du métal ϵ_{metal} est négative. Étant donné que ϵ_{metal} dépend de la longueur d'onde, cette condition n'est remplie dans le visible et le proche infrarouge que pour seulement quelques métaux, tels que l'or, l'argent, l'aluminium ou le cuivre. La condition d'existence du plasmon de surface est décrite par la partie réelle de sa constante de propagation β qui dépend des permittivités du métal ϵ_{metal} et du diélectrique ϵ_{diel} ainsi que de la longueur d'onde, comme indiqué dans l'équation Equ. 1.2.

$$\beta_{\text{plasmon}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{diel}} \cdot \epsilon_{\text{metal}}}{\epsilon_{\text{diel}} + \epsilon_{\text{metal}}}} \quad \text{Equ. 1.2}$$

Pour exciter le plasmon de surface, il faut que la constante de propagation de la lumière incidente soit égale à celle du mode plasmonique qui est un mode guidé de surface. Étant donné que la constante β d'un faisceau de lumière se propageant dans le diélectrique est toujours inférieure à celle du mode plasmonique, il faut utiliser un système de couplage, par exemple par onde évanescence (effet tunnel optique). Le prisme utilisé par Otto est la première solution qui a été proposée. En effet, celui-ci possède un indice plus élevé que celui du diélectrique formant l'interface métal/diélectrique. Ainsi la constante de propagation de la lumière dans le prisme est plus importante que celle du mode plasmonique. Ceci permet pour un certain angle d'incidence d'avoir la projection de la constante de propagation sur le plan de l'interface égale à la celle du mode plasmonique et donc couplage. Dès que cette condition est remplie, l'énergie lumineuse est couplée au mode plasmonique par effet tunnel optique et disparaît du faisceau réfléchi par le prisme aux conditions de résonance critique (épaisseur de métal optimale). L'angle auquel est observé ce phénomène est appelé l'angle de couplage. La relation de couplage est décrite aux équations Equ. 1.3 et Equ. 1.4.

$$\beta_{plasmon} = \beta_{prisme} \quad \text{Equ. 1.3}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda_c} \sqrt{\frac{\epsilon_{diel} \cdot \epsilon_{metal}}{\epsilon_{diel} + \epsilon_{metal}}} = \frac{2\pi}{\lambda_c} n_{prisme} \sin \theta_c \quad \text{Equ. 1.4}$$

où λ_c et θ_c correspondent respectivement à la longueur d'onde et à l'angle de couplage, ϵ_{metal} et ϵ_{diel} aux permittivités du métal (partie réelle) et du diélectrique, n_{prisme} à l'indice de réfraction du prisme et $\beta_{plasmon}$ à la partie réelle de la constante de propagation du mode plasmonique. La figure ci-dessous présente le système utilisé par Otto pour exciter les plasmons de surface.

Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver

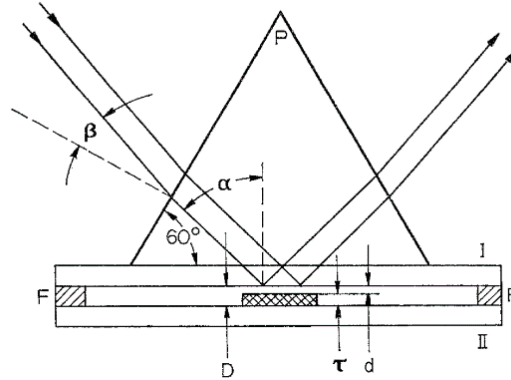


Figure 1.8 : Système utilisé par A. Otto pour exciter les plasmons de surface. Issue de [29].

C'est dans les années 1980 que ce phénomène a été appliqué à la biodétection [30]. Le principe du transducteur est le suivant : la variation d'indice de réfraction induit par la présence d'une espèce à détecter se traduit par un changement des conditions d'existence du mode plasmonique (β dépend de $n_{\text{dielectrique}}$ comme le montre l'équation Equ. 1.4). Ceci se traduit par un changement de la longueur d'onde de couplage à un angle fixé ou de l'angle de couplage pour un faisceau monochromatique (cf. Figure 1.9). Concrètement, la zone de détection se présente comme une couche de métal de quelques dizaines de nanomètres déposée sur la base d'un prisme. Les espèces à analyser sont déposées sur le métal tandis que la lumière est injectée par une des faces du prisme et collectée de l'autre côté. Le décalage de l'angle ou la longueur d'onde de résonance peut être alors observé afin de quantifier les changements apparus dans l'analyte.

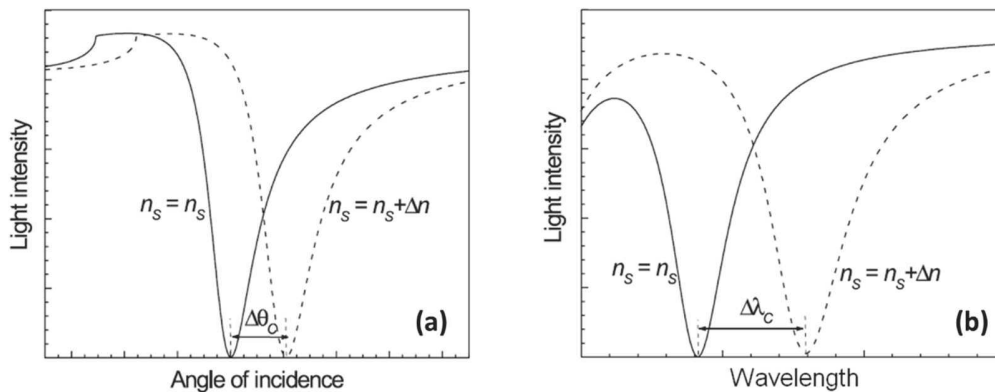


Figure 1.9: Courbes typiques de décalage de l'excitation plasmonique en angle (a) ou en longueur d'onde (b). Issu de [31]

Depuis de nombreux travaux ont été réalisés dans le domaine des biocapteurs [32] sur des systèmes utilisant des types d'excitation autres que le prisme comme le réseau ou le guide optique, pour obtenir la condition dite de « phase matching » ou d'accord de phase où $\beta_{\text{incident}} = \beta_{\text{plasmon}}$ et ainsi coupler la lumière incidente au mode plasmonique. Ces différents systèmes sont présentés à la Figure 1.10. La position de la résonance en longueur d'onde dépend dans le cas du réseau de son pas, et dans le cas du guide optique, de ses dimensions.

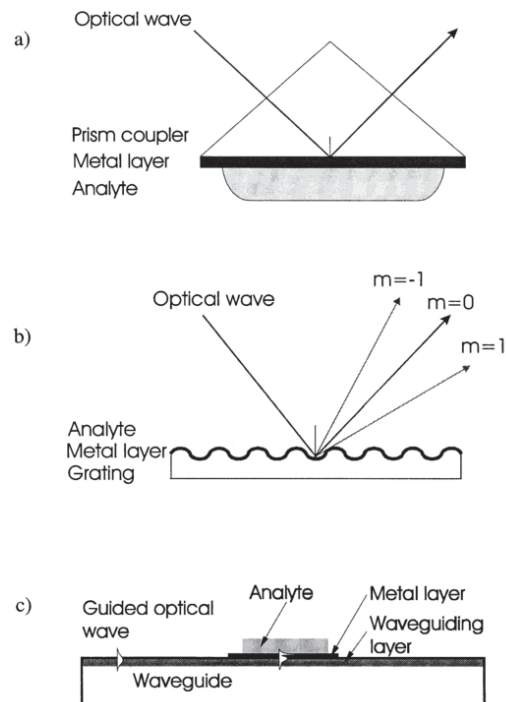


Figure 1.10 : Excitation d'un plasmon à l'aide d'un prisme (a), d'un réseau de diffraction (b) et d'un guide optique (c). Issu de [31].

Les systèmes basés sur la SPR et les guides optiques intégrés ont été proposés dès les années 90. En 1998 un système de résonance plasmonique basé sur un guide optique a été fabriqué par Olivier Hugon [33]. J. Homola a également publié des études théoriques poussées sur ce principe adapté à la détection d'un analyte [34] comme le montre la Figure 1.11, et propose leurs applications directes [35].

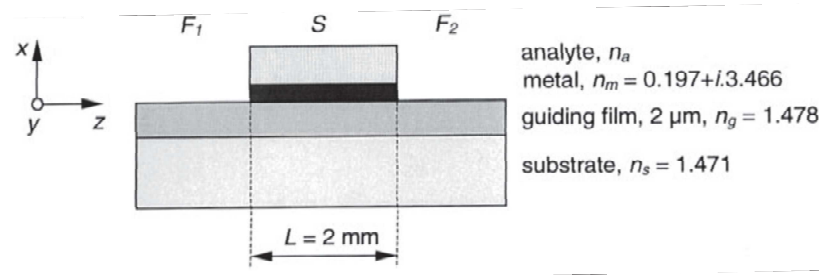


Figure 1.11 : Zone de détection SPR avec excitation par guide optique intégré. Issu de [34].

Suivent ensuite un grand nombre de dispositifs combinant optique intégrée et SPR. Ceux-ci diffèrent les uns des autres par la méthode d'excitation du mode plasmonique, les moyens de mesurer celle-ci, ainsi que les matériaux employés pour réaliser le dispositif [36] [37]. Deux méthodes de mesure ressortent principalement dans les systèmes intégrés : celles qui étudient la puissance du signal de sortie comme le système de la Figure 1.11, et celles qui étudient sa phase. La littérature rapporte qu'étudier la phase du signal permet d'obtenir une sensibilité plus importante, c'est-à-dire une plus grande variation de la position de la résonance en fonction de l'indice de réfraction de l'espèce à détecter [38]. Il est également possible d'améliorer le niveau de bruit. Cependant cette méthode a l'inconvénient de donner lieu à des systèmes plus complexes (en termes de traitement du signal par exemple) et possède de plus une gamme dynamique beaucoup plus étroite due à la mesure de phase [39] [40].

L'excitation basée sur le guide optique est la solution la plus indiquée dans le cadre du projet, étant donné que c'est celle qui offre le transducteur le plus compact. L'étude du spectre, c'est-à-dire de la puissance en fonction de la longueur d'onde, par opposition à l'étude à longueur d'onde unique, est particulièrement intéressante pour l'application visée. En effet elle permet de visualiser en temps réel la résonance et son décalage. Il suffit alors d'utiliser une source large bande pour étudier une grande gamme de longueurs d'ondes de résonances liée à une grande gamme de réactions biologiques possibles. La gamme de longueur d'onde visée dépend des indices de réfraction des entités biologiques étudiées ainsi que du milieu dans lequel elles se trouvent. Le paragraphe suivant présente les différents types de milieux utilisés ainsi que les détecteurs SPR adaptés aux indices de réfraction en découlant.

1.4 SPR intégrée adaptée aux milieux aqueux

1.4.1 Les types de couches d'accroche

La détection d'espèces biologiques contenues dans une solution complexe impose l'utilisation d'une solution tampon ainsi que l'utilisation d'une couche intermédiaire permettant de fixer le biorécepteur à la surface du transducteur. Typiquement, la solution tampon correspond à une solution saline comme par exemple un tampon phosphate salin d'indice de réfraction autour de 1,35. La couche intermédiaire permet non seulement d'accrocher le biorécepteur mais également d'aider éventuellement à repousser les éléments parasites présents dans le liquide, et permet aussi parfois d'aider à la réaction [41] [42]. Le choix du type de couche d'accroche se fait en fonction du type de molécule à analyser, ADN, protéines etc. Le premier type de couche d'accroche correspond à l'utilisation de molécules organiques ou de protéines. Les thiols sont par exemple des composés organiques avec un groupement $-SH$, capables de créer des liaisons covalentes avec l'or. Il est ensuite possible de greffer un brin d'ADN sonde à ceux-ci. Une solution très utilisée correspond à l'accrochage d'une couche de protéines d'albumine de sérum bovin biotinilisée (BSA-biotine) suivie d'une couche de neutravidine afin d'immobiliser les sondes d'ADN. Le complexe Albumine de sérum bovin-Biotine-Neutravidine constitue une couche d'environ 10 nanomètres d'épaisseur. Une couche de brins d'ADN associés à une couche d'accroche classique fait une vingtaine de nanomètres et possède un indice réfraction autour de 1,5.

Un autre type de couches existe, celui des matrices biologiques, souvent mises sous la forme d'hydrogels. Les hydrogels sont des couches constituées de polymères en réseau, capables d'absorber l'eau du milieu de détection [43] (figure 1.12). Ils constituent une matrice à l'intérieur de laquelle l'analyte ou la sonde est placé, comme le montre la figure ci-dessous.

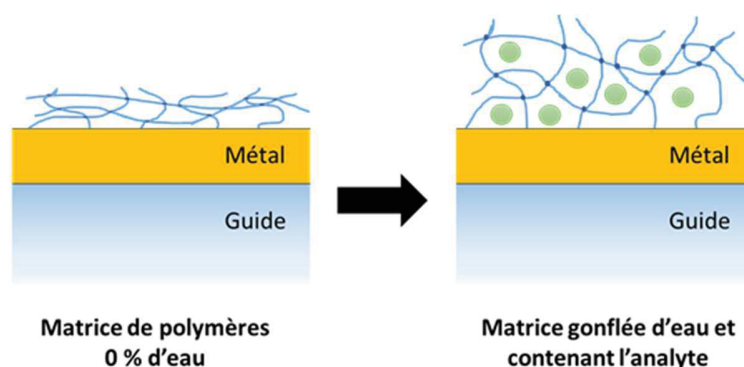


Figure 1.12 : Schéma d'une couche d'hydrogel, matrice de polymères, ne contenant pas d'eau (à gauche) et gonflée d'eau (à droite)

Un des premiers avantages de la matrice d'hydrogel est qu'elle permet une plus grande concentration de l'analyte. En effet l'intégration des molécules se fait horizontalement et verticalement par rapport à la surface du capteur, contrairement à une couche d'accroche classique où elle n'est qu'horizontale. Un second avantage est que la couche permet d'immobiliser l'analyte de manière très stable grâce entre autre à la quantité de liaisons créées [44]. Les matrices d'hydrogel ont également des propriétés de discrimination, ou « anti-fouling », leur permettant de discriminer certains types de molécule et rendre l'étude plus spécifique. Dans le cas d'un fluide complexe, les signaux parasites dus aux nombreux éléments présents et non voulus sont ainsi réduits et la sensibilité améliorée [45]. Enfin, les hydrogels peuvent être utilisés non seulement comme matrice passive, milieu d'accueil pour des molécules, mais aussi directement comme matrice active, élément de reconnaissance biologique fournissant le signal pour le transducteur. Ce type d'hydrogel fait partie des surfaces dites « bioactives », appelé parfois en anglais « stimuli responsive hydrogels » [46]. Dans la plupart des cas, c'est le taux de gonflement de l'hydrogel qui sera détecté. Celui-ci peut être sensible à une différence de pH, de température, de pression ou à une réaction chimique ou un élément particulier comme par exemple le glucose [46] [47].

1.4.2 Les systèmes de détection en milieu aqueux

La profondeur de pénétration du mode plasmonique dans le milieu biologique correspond à la distance sur laquelle la partie évanescente du champ s'étale divisée par exponentiel de un, et est

de quelques centaines de nanomètres pour les métaux nobles, aux longueurs d'onde visible et proche IR [31] : l'indice moyen du milieu diélectrique vu par le mode plasmonique est donc influencé par la couche d'analyte lié à la couche d'accroche et en grande partie par l'indice de la solution tampon si les couches sont de quelques nanomètres seulement. Ceci impose donc pour l'excitation par guide décrite plus haut que la constante de propagation du mode guidé soit capable d'atteindre la valeur de la constante de propagation du plasmon pour ce type de milieu. Ceci n'est pas toujours le cas, surtout si les indices de réfraction des matériaux utilisés pour le guide sont très éloignés de l'indice moyen vu par le mode plasmonique.

Cas de la couche d'accroche classique

Les valeurs typiques données dans le paragraphe 1.4.1 correspondent à une couche totale contenant l'analyte de quelques dizaines de nm avec un indice de 1,5 dans une solution tampon d'indice 1,35, donnant ainsi un indice moyen proche de celui d'un milieu aqueux et un mode plasmonique d'indice effectif situé entre 1,47 pour 600 nm et 1,37 pour 1000 nm. Étant donné que les indices de réfraction des guides dans la technologie sur verre se situent autour de 1,5, il est difficile d'exciter le mode plasmonique dans un milieu aqueux avec un simple guide sur verre. Une des premières solutions envisagée pour fixer le point de fonctionnement du détecteur au niveau d'un milieu aqueux est présentée par Wilkinson [48] et montré sur la Figure 1.13. Celui-ci propose d'ajouter une couche de quelques dizaines de nm de matériau à faible indice au-dessous de la couche de métal. Cette couche de diélectrique constitue un paramètre supplémentaire permettant l'égalité des constantes de propagation.

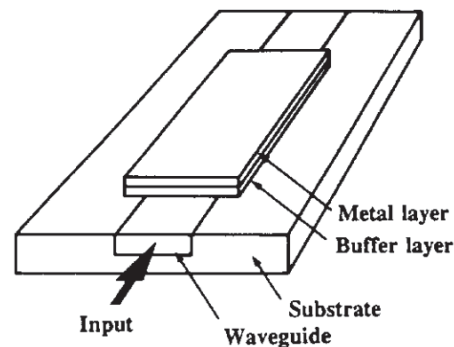


Figure 1.13 : Dispositif optique intégré de détection SPR pour milieu aqueux proposée par Wilkinson. Issue de [48].

Homola propose quant à lui l'addition d'une couche de fort indice, cette fois-ci au-dessus de la couche de métal, pour obtenir le même type d'effet [35] (Figure 1.14). Dans les deux cas, le décalage de la résonance vers des indices de réfractions plus faibles est directement lié à l'épaisseur et l'indice des couches supplémentaires sélectionnées.

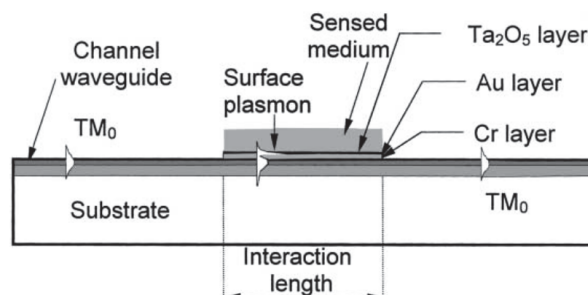


Figure 1.14 : Dispositif de détection SPR en milieu aqueux proposé par Homola. Issu de [35]

Un des inconvénients de ce type de structure est que l'ajout de cette couche éloigne le matériel biologique de la surface et rend le dispositif moins sensible.

Une deuxième solution envisagée fait appel à un réseau dont le pas est adapté afin d'égaliser les constantes de propagation du mode guidé et du mode plasmonique. Quelques structures ont été proposées dans leur version compacte [49] et intégrée [50] [51] comme la Figure 1.15.

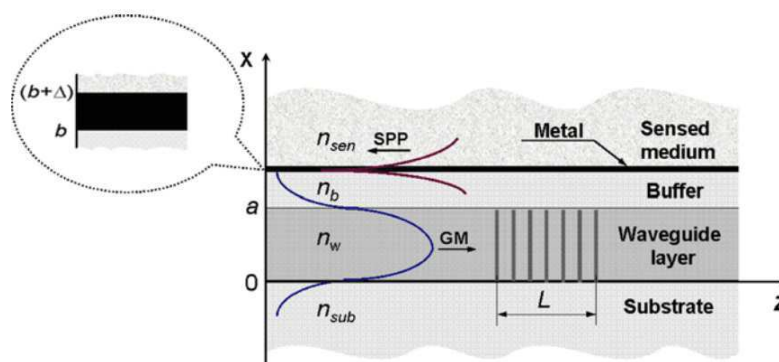


Figure 1.15 : Dispositif intégré basé sur l'excitation du plasmon par un réseau de Bragg. Issu de [51]. Cependant les sensibilités avec ce genre de système sont beaucoup plus faibles que celles obtenues avec les couches de diélectriques.

Cas de la matrice d'accroche

Les couches d'hydrogel sont des matériaux très flexibles car leur comportement dépend totalement de leur composition et de la façon dont ils ont été fabriqués. Celles-ci peuvent faire de quelques dizaines de nm à plusieurs centaines de μm , surtout une fois gorgées d'eau [52]. Leur indice de réfraction dépend de plusieurs facteurs, dont le type de monomère utilisé [53], la composition chimique, mais surtout le pourcentage d'eau contenue dans la matrice de polymères [54]. L'indice de réfraction varie donc entre 1,33 (lorsque le pourcentage d'eau est proche de 100%) et 1,5 (lorsque le pourcentage d'eau est proche de 0%) [54],[55], voire au-delà [56]. Contrairement aux couches classiques, la grande épaisseur des couches d'hydrogels leur confère un plus grand impact sur la propagation du mode plasmonique. Dans le cas où leur indice est supérieur à celui de l'eau, l'égalité des constantes de propagation entre le mode guidé dans un guide d'onde sous-jacent et le mode plasmonique sera plus facilement obtenue.

Plusieurs articles rapportent la fabrication et l'étude de capteurs optiques utilisant des couches d'hydrogel et basés sur les techniques de SPR. Deux types de détection sont principalement utilisés : la spectroscopie SPR pour l'étude de protéines [57], de cellules [58], ou de contaminants organiques [54], où la couche d'hydrogel constitue à la fois un guide de lumière et la matrice d'accueil, et la SPR classique sur prisme avec protéines [59] ou ADN [52]. La

spectroscopie SPR utilisant la couche d'hydrogel comme guide d'onde n'est pas vraiment adaptée au projet car elle impose un guide optique basé sur un substrat moins universel que le verre. Il sera donc plus difficilement compatible avec d'autres techniques de détection. Les systèmes SPR classique sont donc les plus intéressants et indiquent la voie à suivre pour le projet.

Le transducteur sera donc conçu en visant les études basées sur les matrices d'accroche d'hydrogels mais pourra tout de même être utilisé avec des couches d'accroche plus classiques en fonction de la réaction utilisée.

Par ailleurs, un atout supplémentaire du transducteur, compatible avec les deux types de couches d'accroche et particulièrement adapté à l'optique intégrée, serait la possibilité de faire plusieurs mesures en parallèle. En effet, les études biologiques requièrent souvent la comparaison de la mesure avec, au minimum, une référence ou avec plusieurs résultats. La dernière partie du chapitre étudie les possibilités de la détection multi-analyte dans le cadre des dispositifs basés sur la SPR et l'optique intégrée.

1.5 Détection Multi-analyte

Le but de la détection multi-analyte est de proposer une mesure simultanée de plusieurs analytes évoluant la plupart du temps dans un milieu commun. Étant donné que la position de la résonance en longueur d'onde est directement liée à l'indice moyen du milieu, la détection multi-analyte est basée sur la création, sur un même dispositif, de plusieurs zones de détection pour lesquelles le point de fonctionnement (dans le cas du projet, la longueur d'onde de résonance) est décalé. Ces techniques peuvent être regroupées en deux catégories : celles qui discriminent les résonances de manière spatiale et celles qui les discriminent de manière spectrale. Une des premières réponses proposées utilisant la discrimination spatiale est basée sur l'imagerie SPR (SPRi), montée sur prisme. A la place de mesurer une variation de puissance en fonction de l'angle ou de la longueur d'onde moyennée sur la surface complète du métal, l'imagerie SPR permet d'établir une cartographie de la réponse SPR sur la surface du métal [60]

[61]. La Figure 1.16 montre un système typique où le signal sortant du prisme est récupéré par une caméra CCD.

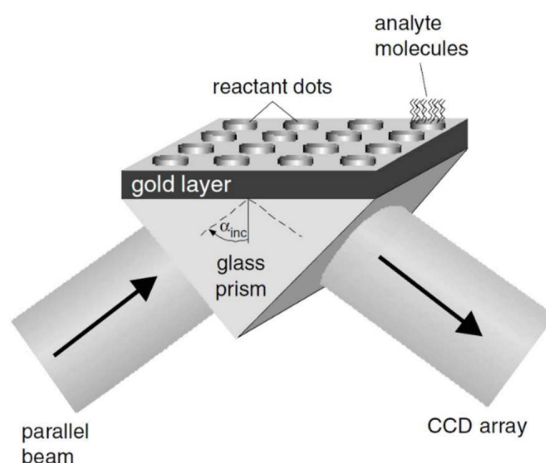


Figure 1.16 : Structure d'imagerie SPR sur prisme.

Il suffit ensuite de fonctionnaliser différemment plusieurs zones géographiques de la surface de détection et d'acquérir la distribution spatiale de l'intensité grâce au niveau de gris du capteur CCD avec un angle d'incidence et une longueur d'onde fixés (Figure 1.17).

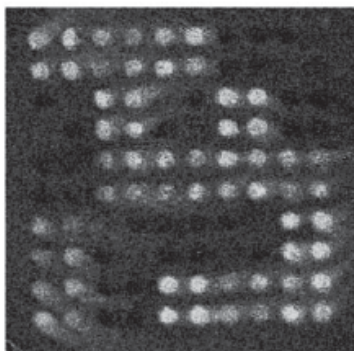


Figure 1.17 : Exemple de résultat d'imagerie SPR. Issu de [62]

La SPRi est très utilisée pour étudier les cinétiques de réactions et s'est rapidement inscrite dans le domaine de la détection par « microarrays » [63], rendant possible l'étude de centaines de réactions en parallèle [62]. Toutefois il n'est pas toujours nécessaire d'étudier des centaines de réactions en même temps comme il est nécessaire de le faire lorsqu'un génome entier est étudié. Il est pertinent dans certains cas de n'avoir que trois ou quatre mesures simultanées pour des

applications plus spécifiques. C'est dans ce cadre que les biocapteurs basés sur la détection SPR en longueur d'onde peuvent contribuer [64] [65]. Dans ce cas, le but est donc d'obtenir pour chaque nouvelle zone de détection une résonance centrée sur une longueur d'onde différente, il s'agit d'une discrimination spectrale et non spatiale. Deux principales techniques sont utilisées pour le multiplexage spectral : celles qui modifient pour chaque zone l'indice moyen vu par le mode plasmonique, et celles qui modifient les propriétés du signal d'excitation. Comme avec l'imagerie SPR, la plupart des systèmes de multiplexage spectral existant ne sont pas de technologies intégrées. Toutefois, les structures qui vont être présentées plus bas illustrent bien les différentes possibilités. Une des premières solutions a été proposée par Homola et al. en 2001, et correspond à une modification du signal excitation. Celle-ci est basée sur l'excitation par prisme comme le montre la Figure 1.18 . En coupant le haut du prisme de manière inclinée, il est possible d'utiliser deux angles d'incidence sur le même échantillon et ainsi exciter en même temps deux modes plasmoniques à des longueurs d'ondes différentes [66].

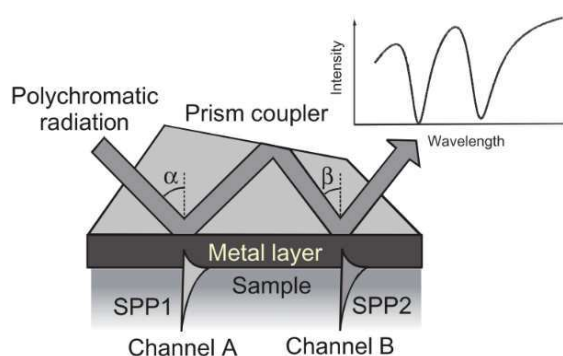


Figure 1.18 : Système à deux canaux pour le multiplexage en longueur d'onde. Issu de [66]

Une autre structure sur prisme propose d'appliquer le principe décrit dans le cas d'un milieu aqueux : ajouter une couche de diélectrique au-dessus du métal pour, cette fois-ci, modifier la structure d'indice de réfraction du mode plasmonique dans cette zone et donc la longueur d'onde de résonance. Étant donné que seulement la moitié de la zone sensible est recouverte de cette couche, il en découle deux conditions de résonance différentes (Figure 1.19). [67].

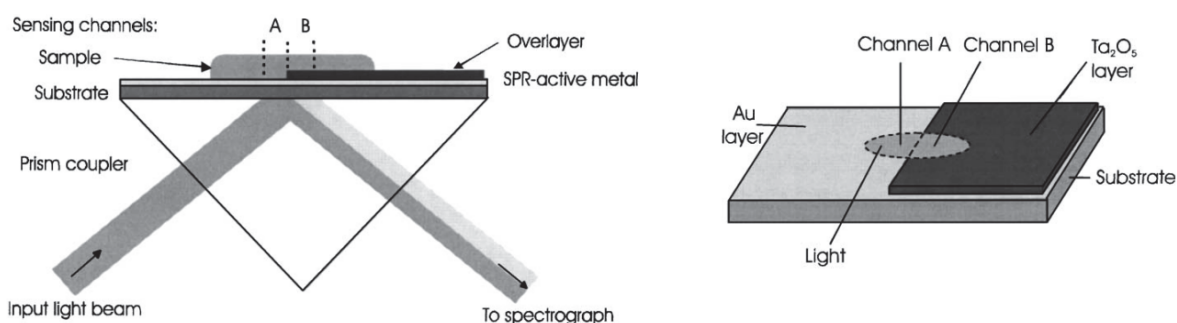


Figure 1.19 : Système de multiplexage basé sur l'utilisation d'une couche de diélectrique pour décaler la résonance. Issu de [67].

Les techniques permettant de réaliser ces détections simultanées reposent donc entre autres sur les mêmes principes que ceux utilisés pour décaler la résonance dans le cadre des milieux aqueux.

À notre connaissance, un seul système intégré pour la biodétection multi-analyte à excitation par guide d'onde sur verre a été mis en œuvre. Celui-ci se base sur un principe un peu différent des autres puisqu'il cherche à modifier le mode plasmonique en utilisant la nature du métal. En effet la constante de propagation et donc la caractéristique de la résonance dépend non seulement de la nature du diélectrique mais aussi de celle du métal (cf. Equ. 1.4). Ainsi, en utilisant de l'or pour une zone de détection et de l'argent pour l'autre il est possible de distinguer en sortie du guide optique deux résonances à des longueurs d'ondes différentes.

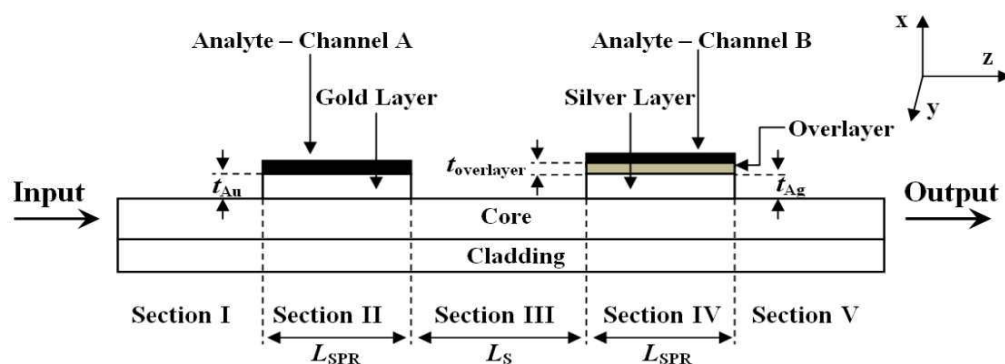


Figure 1.20 : Dispositif intégré pour le multiplexage spectral basé sur l'utilisation de deux couches de métaux de nature différente. Issu de [68].

Cette structure est certes innovante mais seules des simulations ont été présentées et aucun dispositif n'a été fabriqué à notre connaissance.

Tel que cité plus haut, le multiplexage spectral est le plus indiqué pour ce projet car c'est le plus adapté à la logique de l'intégration. Il permettra également de pouvoir faire des comparaisons en temps réel, d'apporter des informations supplémentaires sur la réaction étudiée et il sera un atout intéressant pour aider à diminuer l'influence des différents bruits lors des mesures. La modification de la structure d'indice du guide plasmonique est une technique intéressante mais présentant l'inconvénient de diminuer la sensibilité et d'ajouter des étapes de fabrication. La modification de la nature du métal constitue la première piste qui sera étudiée dans le projet. La modification des propriétés du signal d'excitation dans le cas d'un dispositif intégré sera la seconde. En effet il est possible de penser que la modification des paramètres du guide peut permettre un décalage de la constante de propagation des modes guidés et donc un décalage de la longueur d'onde de résonance. Ces études seront présentées dans les prochains chapitres.

1.6 Objectifs du projet

1.6.1 Objectifs

L'état de l'art a montré qu'un dispositif combinant l'optique intégré sur verre et la technique de détection SPR présente un intérêt important pour les études biologiques en milieu aqueux. Les gains liés au projet et mis en valeur dans le chapitre correspondent à la conception et à la fabrication d'un dispositif flexible, visant une large gamme de réactions, proposant une détection multi-analyte et pouvant être utilisé en parallèle avec autres techniques de détection.

Dans ce cadre, le premier objectif du projet est l'intégration d'une zone de détection SPR basée sur les guides d'onde réalisés par échange d'ion sur verre, comme présentée à la figure suivante.

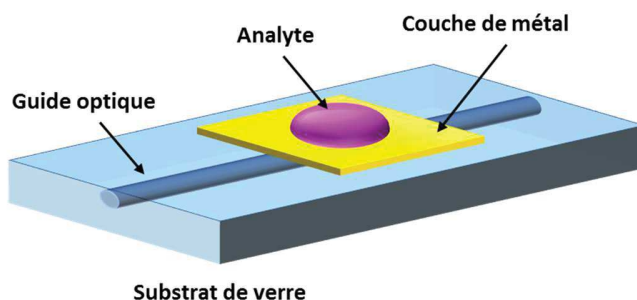


Figure 1.21 : Schéma du dispositif intégré de détection SPR proposé

Le but est de fournir une détection pour une large gamme d'indices de réfraction, issue des valeurs rencontrées dans l'état de l'art fait sur les différentes couches d'accroche et les milieux tampons typiques. La gamme visée sera donc située entre l'indice de l'eau, 1,33, correspondant aux études basées sur les couches d'accroches classique, et l'indice 1,5 correspondant aux études utilisant les matrices d'hydrogels.

Le second objectif correspond à l'intégration d'une technique SPR multi-analyte basée sur le multiplexage en longueur d'onde, présenté à la figure suivante.

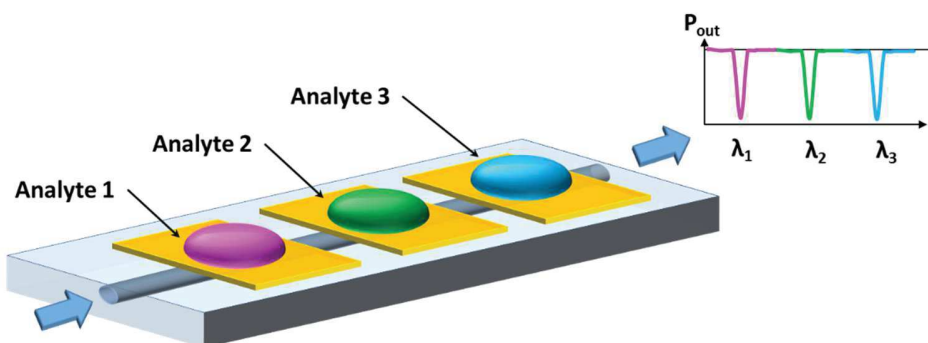


Figure 1.22 : Principe du dispositif basé sur le multiplexage en longueur d'onde pour trois zones de détection et trois analytes différents

Deux zones de détection au minimum sont prévues. Afin de rester dans une gamme de longueur d'onde adaptée à la plupart des analyseurs de spectre, la zone de travail pour les deux dispositifs présentés est fixée entre 600 nm et 1000 nm. Les deux techniques retenues pour décaler la position de la résonance seront étudiées et comparées.

Enfin, le dernier objectif correspond à l'adaptation du dispositif pour sa combinaison future avec d'autres techniques de détection et en particulier un microcalorimètre. Le défi essentiel se situe dans l'étude du packaging et de l'agencement des zones de détection pour laisser la place aux autres techniques, ainsi que dans l'étude et la réduction des éventuels signaux parasites que pourrait constituer la brique SPR pour les autres techniques.

Deux dispositifs seront donc proposés, un basé sur une zone unique de détection et un autre possédant plusieurs zones de détection. Le tableau ci-dessous résume les principaux choix faits pour les caractéristiques des deux dispositifs.

Choix	Apport
Substrat de verre	Adapté à d'autres techniques de détection
Détection entre 1,33 et 1,5	Capteur flexible et adaptable
Longueur d'onde de travail entre 600 nm et 1000 nm	Adapté aux détecteurs silicium standards
Deux zones de détection au moins	Besoin d'une référence

Tableau 1-1 : Résumé des choix et de leur apport pour le dispositif proposé

1.7 Conclusion

L'État de l'art présenté dans ce premier chapitre a permis dans un même temps de définir plus précisément le besoin à l'origine du projet et également de justifier les choix technologiques. Tout d'abord, l'origine et surtout l'importance des biocapteurs intégrés pour les études biologiques a été présentée. L'optique intégrée, ainsi que les dispositifs basés sur la résonance plasmonique de surface ont été présentés et l'intérêt de la combinaison de ces deux techniques sur substrat de verre a été démontré. Les différents types de capteurs utilisant ces deux technologies ont été étudiés, et ce avec différents types de couches d'accroche pour une détection en milieu aqueux. Enfin, les techniques et les dispositifs de détection multi-analyte ont été présentés et comparés. Il a été conclu qu'un dispositif intégré sur verre utilisant une

détection SPR avec un multiplexage en longueur d'onde était une solution prometteuse pour l'étude de réactions biologiques alliant plusieurs techniques de détection, particulièrement utile dans le domaine du développement de chimies de surface dédiées aux différentes études cliniques par laboratoire sur puce. Le chapitre qui suit est consacré à l'étude théorique et au dimensionnement des dispositifs à une et plusieurs zones de détection.

2 ÉTUDE THÉORIQUE ET DIMENSIONNEMENT DU DISPOSITIF

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour premier objectif de présenter les principes physiques sur lesquels se base le projet ainsi que le fonctionnement d'une structure élémentaire combinant l'optique intégrée et la résonance plasmonique de surface. Dans un premier temps, le guidage de la lumière par guide intégré ainsi que les modes plasmoniques de surface sont présentés. Dans un second temps, une structure combinant ces deux types de propagation est étudiée, d'abord en regardant les modes qui existent quand une couche de métal est ajoutée sur un guide optique, puis en regardant la propagation d'une onde excitatrice à travers ce dispositif. À cette occasion, les différents outils de simulation qui ont été utilisés seront présentés et comparés.

Le second objectif de ce chapitre est le dimensionnement du transducteur basé sur le substrat de verre présenté à la figure 2.1, respectant les critères énoncés dans le tableau 1-1.

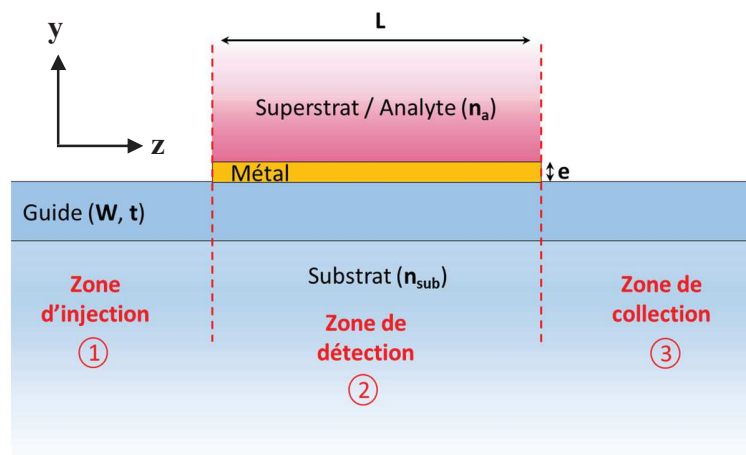


Figure 2.1 : Schéma du capteur basé sur substrat de verre BF33, composé du guide sur substrat de verre et de la couche de métal. La direction de propagation est selon l'axe z.

2.2 Présentation des modes guidés et des modes plasmoniques

2.2.1 Le guide diélectrique

Les guides optiques utilisés dans le projet sont des guides à gradient d'indice. Comme le montre la figure 2.2, un guide d'onde peut confiner la lumière selon une dimension, c'est alors un guide plan (a), ou selon deux dimensions, c'est alors un guide canal (b). Dans le cas général, un guide est composé d'un cœur, d'un substrat et d'un superstrat. Le cœur est la zone d'indice de réfraction le plus élevé. Il peut être homogène (cœur à saut d'indice, figure 2.2 (a) et (b)) ou présenter un gradient (cœur à gradient d'indice), comme montré à la figure 2.2 (c).

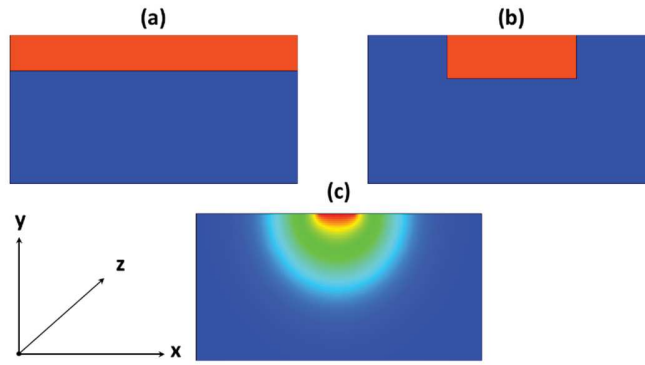


Figure 2.2 : Profil d'un (a) guide plan, (b) guide canal, (c) guide diffusé. La valeur d'indice la plus basse est représentée par la couleur bleue, la valeur la plus grande par la couleur rouge. Direction de propagation selon l'axe z.

La théorie du guide d'onde se base sur les équations de Maxwell dans un milieu diélectrique. Celles-ci permettent d'obtenir l'équation de propagation des ondes dans un milieu possédant une distribution d'indice $n(x,y)$ dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Les ondes y sont décrites par le champ électrique $\vec{E}(x,y,z)$ et le champ magnétique $\vec{H}(x,y,z)$. Elles vérifient les équations de propagation suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 \vec{E} + n^2 k^2 \vec{E} = -\vec{\nabla} \left[\frac{\vec{E}}{n^2} \vec{\nabla}(n^2) \right] \\ \nabla^2 \vec{H} + n^2 k^2 \vec{H} = -(\vec{\nabla} \times \vec{H}) \times \left[\frac{\vec{\nabla}(n^2)}{n^2} \right] \end{array} \right. \quad \text{Equ. 2.1}$$

Où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est la norme du vecteur d'onde.

Théorie du guide plan à saut d'indice

Le cas du guide plan à saut d'indice est souvent utilisé car il permet de résoudre ces équations de manière analytique grâce à deux simplifications des équations 1.1 dues à sa géométrie. Tout d'abord il est possible d'étudier séparément les trois zones du guide où l'indice de réfraction est homogène : le substrat (d'indice n_{sub}), le cœur (d'indice n_c) et le superstrat (d'indice n_{sup}). Dans ces conditions les seconds membres des deux équations sont nuls sauf aux interfaces entre les matériaux.

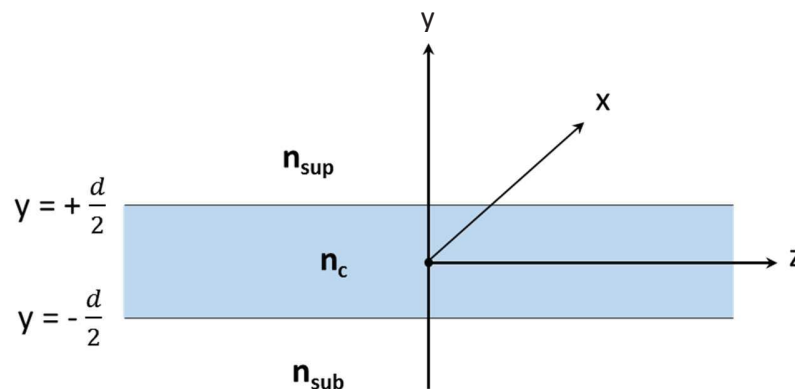


Figure 2.3 : Coupe d'un guide plan selon l'axe x. L'axe de propagation est l'axe z.

Ensuite, l'existence du plan infini en x implique une invariance des composantes du champ dans cette direction et une simplification des équations. Ceci a également pour conséquence le découplage de certaines composantes des champs \vec{E} et \vec{H} . Deux groupes de solutions indépendantes apparaissent alors : la solution Transverse Électrique ou TE (E_x, H_y, H_z) et la solution Transverse Magnétique ou TM (H_x, E_y, E_z). Ces deux solutions constituent une base orthogonale pour tous les modes de la structure. Une onde se propageant peut donc être une solution entièrement TE, entièrement TM ou bien une combinaison linéaire des deux. Voici le système des trois équations obtenu quelle que soit la solution (TM ou TE) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + (k_0^2 n_{sup}^2 - \beta^2) \Psi = 0 \quad \text{pour } y > \frac{d}{2} \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + (k_0^2 n_c^2 - \beta^2) \Psi = 0 \quad \text{pour } -\frac{d}{2} < y < \frac{d}{2} \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + (k_0^2 n_{sub}^2 - \beta^2) \Psi = 0 \quad \text{pour } y < -\frac{d}{2} \end{array} \right. \quad \text{Equ. 2.2}$$

Où β correspond à la constante de propagation de l'onde, k_0 est le nombre d'onde dans le vide et Ψ représente la composante E_x (TE) ou H_x (TM) et est de la forme $\Psi(y, z) = \Psi(y)e^{-j\beta z}$.

La structure est prise asymétrique ($n_{sub} \neq n_{sup}$) puisque c'est ce qui sera rencontré dans le projet. La solution de l'équation pour chaque zone i est alors de la forme :

$$\Psi_i(y) = A_i e^{\alpha_i y} + B_i e^{-\alpha_i y} \quad \text{Equ. 2.3}$$

avec $\alpha_i^2 = k_0^2 \cdot n_i^2 - \beta^2$. Selon la valeur de β par rapport à $k_0 n_i$, et selon les conditions aux limites de chaque milieu, l'équation donne lieu à des solutions exponentielles ou sinusoïdales.

Deux types de solutions existent : celles dont le profil en amplitude n'est sinusoïdal que dans le cœur et celles dont le profil est sinusoïdal non seulement dans le cœur mais aussi dans le substrat ou le superstrat, voire dans les deux. Le premier type de solution correspond aux modes guidés de la structure dont le champ est confiné selon la dimension y , le second correspond aux modes rayonnés.

Deux informations principales permettent de définir les modes guidés : l'amplitude du champ et la constante de propagation ou l'indice effectif n_{eff} , relié à β selon la relation suivante :

$$\beta = n_{eff} k_0 \quad \text{Equ. 2.4}$$

L'indice effectif sera utilisé par la suite à la place de la constante de propagation.

Afin de déterminer le profil du champ dans les trois zones pour les modes guidés, il faut appliquer la condition aux limites d'un champ nul à l'infini. Ceci contraint le champ à être évanescent dans le substrat et le superstrat. Les conditions de continuité aux interfaces

permettent d'obtenir la forme du champ dans le cœur du guide et les relations entre les constantes A_i et B_i . La solution pour un mode guidé est donc de la forme :

$$\Psi(y, z) = \Psi_0 e^{-j\beta z} \begin{cases} \cos \left(k_c \frac{d}{2} + \varphi \right) e^{\alpha_{sup}(y - \frac{d}{2})} & \text{pour } y > \frac{d}{2} \\ \cos (k_c y + \varphi) & \text{pour } -\frac{d}{2} < y < \frac{d}{2} \\ \cos \left(k_c \frac{d}{2} - \varphi \right) e^{\alpha_{sub}(y + \frac{d}{2})} & \text{pour } y < -\frac{d}{2} \end{cases} \quad \text{Equ. 2.5}$$

Avec $\alpha_{sub, sup} = k_0 \sqrt{n_{eff}^2 - n_{sub, sup}^2}$, $k_c = k_0 \sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2}$, n_{eff} l'indice effectif du mode, et

$\Psi = E_x$ pour les solutions TE et $\Psi = H_x$ pour les solutions TM.

L'indice effectif du mode guidé est déterminé grâce à la relation de dispersion obtenue en appliquant la continuité des champs aux interfaces.

$$k_0 d \sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2} - \arctan \left\{ \left(\frac{n_c}{n_{sub}} \right)^\gamma \frac{\sqrt{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right\} - \arctan \left\{ \left(\frac{n_c}{n_{sup}} \right)^\gamma \frac{\sqrt{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right\} = m \pi \quad \text{Equ. 2.6}$$

Avec m , nombre entier, d l'épaisseur du cœur, $\gamma = 0$ pour une solution TE et $\gamma = 2$ pour une solution TM. La relation de dispersion montre que les modes guidés sont discrétisés. De plus son expression ainsi que celle des champs montrent que la valeur de l'indice effectif ne peut dépasser n_c et doit toujours être supérieure à n_{sub} et n_{sup} afin qu'un mode confiné puisse exister. La Figure 2.4 présente les profils des solutions possibles en fonction de la valeur de n_{eff} .

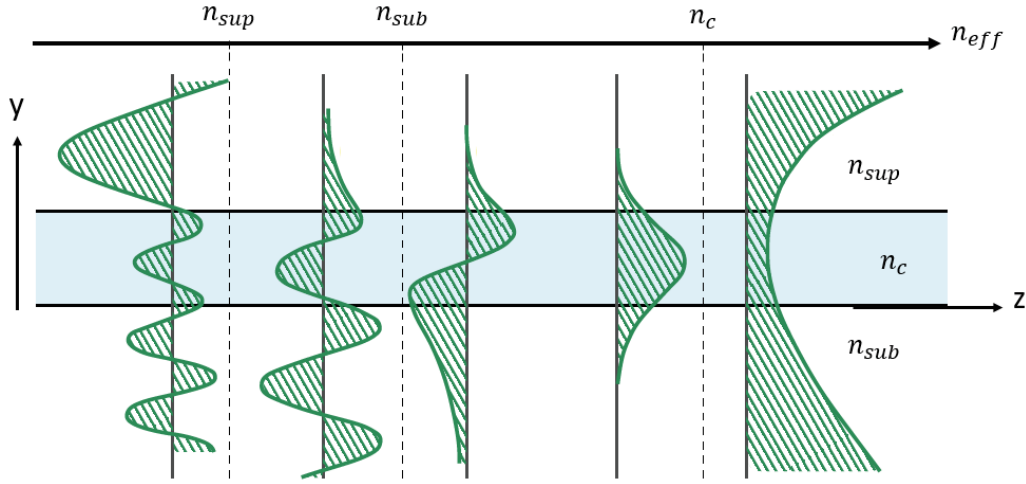


Figure 2.4 : Profil des modes de la structure en fonction de la valeur de leur indice effectif.
Avec $n_{sup} < n_{sub}$. D'après [69]

Pour $n_{eff} < n_{sub,sup}$, le mode fait partie du continuum des modes rayonnés. Pour $n_{eff} > n_c$, aucun mode ne peut se propager dans la structure. Enfin pour $\max(n_{sub,sup}) < n_{eff} < n_c$, le mode est confiné dans le cœur du guide.

La propagation du mode guidé dépend de l'épaisseur du guide, le contraste d'indice entre le cœur et les deux autres milieux, ainsi que de la longueur d'onde. L'épaisseur de coupure et la longueur d'onde de coupure peuvent être définies comme étant les valeurs pour lesquelles le mode guidé ne peut plus exister.

$$\lambda_c^m = \frac{d}{2\pi\sqrt{n_c^2 - n_{sub}^2}} \left[m\pi + \arctan \left\{ \left(\frac{n_c}{n_{sub}} \right)^y \frac{\sqrt{n_{sub}^2 - n_{sup}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{sub}^2}} \right\} \right] \quad \text{Equ. 2.7}$$

$$d_c^m = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_c^2 - n_{sub}^2}} \left[m\pi + \arctan \left\{ \left(\frac{n_c}{n_{sub}} \right)^y \frac{\sqrt{n_{sub}^2 - n_{sup}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{sub}^2}} \right\} \right]$$

Avec λ_c^m la longueur d'onde de coupure du mode m et d_c^m l'épaisseur de coupure du mode m.

Le guide plan constitue une bonne approximation pour connaître la valeur de l'indice effectif d'un mode dans un guide à gradient d'indice mais reste un modèle approché, surtout pour ce qui

est de l'amplitude des champs. Il est donc nécessaire d'étudier également le guide diffusé par échange d'ions.

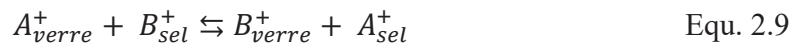
Théorie de l'échange d'ions

L'échange d'ions consiste à augmenter localement l'indice de réfraction du verre afin de créer un volume à plus fort indice qui agira comme cœur d'un guide d'onde. La relation entre la répartition d'indice dans le verre $n(x,y,z)$ et la concentration normalisée en ions entrant B^+ $c(x,y,z)$ peut être exprimée de la façon suivante [19]:

$$n(x, y, z) = n_{sub} + \Delta n_{max} c(x, y, z) \quad \text{Equ. 2.8}$$

Avec Δn_{max} la variation maximale d'indice correspondant au remplacement de tous les ions A^+ par les ions B^+ . Il faut donc déterminer la répartition en concentration $c(x,y,z)$ pour avoir accès à celle de l'indice. L'étude de l'échange d'ions peut se décomposer en deux étapes. La première correspond à l'échange au niveau de l'interface verre / bain d'ions B^+ , la seconde à la diffusion des ions B^+ dans le volume du verre due au gradient de concentration créé par la première étape. Afin de pouvoir traiter ces deux étapes de manière indépendante, la réaction d'échange à l'interface est considérée comme instantanée et non perturbée par la diffusion des ions B^+ dans le verre (ce qui revient à dire que la source d'ions B^+ est infinie).

La première étape permet de déterminer la concentration normalisée d'ions B^+ en surface c_s , concentration indépendante du temps. Celle-ci est obtenue en étudiant l'équilibre créé avec les ions A^+ :



La concentration c_s s'exprime en fonction de la constante thermodynamique K à la température d'échange et la fraction molaire en ions B^+ dans le sel [70]:

$$c_s = \frac{K x_B}{1 + x_B(K - 1)} \quad \text{Equ. 2.10}$$

La valeur de K est déterminée expérimentalement. Il suffit alors de contrôler les valeurs des concentrations en ions dans le sel pour décider de c_s . Selon le type d'ions utilisé et la température de l'échange, la concentration de surface sature pour différentes valeurs de la fraction molaire en ions B^+ [71][70].

La diffusion est créée par le gradient de concentration dans le verre dû à la source constante d'ions B^+ présente à sa surface. Il en découle deux flux opposés : celui des ions B^+ vers l'intérieur du verre et celui des ions A^+ vers le sel. Chaque flux dépend des constantes de diffusion des espèces dans le verre. Celles-ci n'étant pas égales, les ions d'une espèce vont se déplacer plus vite que ceux de l'autre espèce. Il en résulte une zone de charge d'espace avec un champ interne \vec{E}_{int} . Il est également possible d'appliquer un champ externe afin d'accélérer le processus de diffusion. L'évolution dans le temps de la concentration en ions B^+ dans le volume du verre est donnée par la relation suivante [70]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left(\tilde{D}(c) \vec{\nabla} c - \frac{eD_B}{Hk_B T} c \vec{E}_{ext} \right) \quad \text{Equ. 2.11}$$

Avec $\tilde{D}(c) = \frac{D_A D_B}{D_A(1-c) + D_B c}$ le coefficient d'interdiffusion ionique, H le coefficient de Haven.

Les grandeurs D_A et D_B correspondent aux coefficients de diffusion des espèces A et B. Ceux-ci dépendent non seulement de la température avec une dépendance de type loi d'Arrhenius, mais aussi de la concentration c du à l'effet d'alcalin mixte [72] décrit par les expressions suivantes :

$$\begin{cases} D_A(c, T) = D_{A1}(T) e^{A(1-c^2)} \\ D_B(c, T) = D_{B0}(T) e^{Bc^2} \end{cases} \quad \text{Equ. 2.12}$$

D_{A1} correspond à $D_A(c = 1)$ tandis que D_{B0} correspond à $D_B(c = 0)$.

Les grandeurs Δn_{max} , K, D_A et D_B des équations 1.8, 1.10 et 1.12 sont déterminées à partir de mesures expérimentales et de techniques telles que la méthode des M-lines aidée d'un lissage numérique par la méthode de Monte Carlo. Une fois ces valeurs obtenues il suffit de résoudre l'équation Equ. 2.11 pour obtenir le profil de concentration à un temps t, puis utiliser l'équation Equ. 2.8 pour passer au profil d'indice.

Simulation du profil d'indice et obtention des profils de champ

L'équation Equ. 2.11 doit être résolue par des méthodes numériques. L'IMEP-LaHC a développé un programme de simulation basé sur une méthode explicite et un schéma de différences finies de type Lax-Wendroff [19] afin d'obtenir la concentration $c(x,y)$. Les paramètres en entrée correspondent à la durée d'échange t , aux dimensions de la fenêtre d'échange W et au champ extérieur éventuellement appliqué. Un programme supplémentaire permet de faire la conversion en indice, basé sur l'équation Equ. 2.8.

Le logiciel commercial OptiBPM est utilisé pour tracer les profils de champ et les courbes d'indice effectifs en fonction de la longueur d'onde. Ce logiciel est basé sur la méthode des différences finies ADI (Alternating Direction Implicit) [73] et permet de résoudre l'équation Equ. 2.1 de manière vectorielle ou scalaire. Il est important de noter que ce logiciel n'accepte pas les matériaux à pertes, donc les métaux. Voici un exemple de profil d'indice obtenu par le logiciel de l'IMEP-LaHC et un profil de champ correspondant.

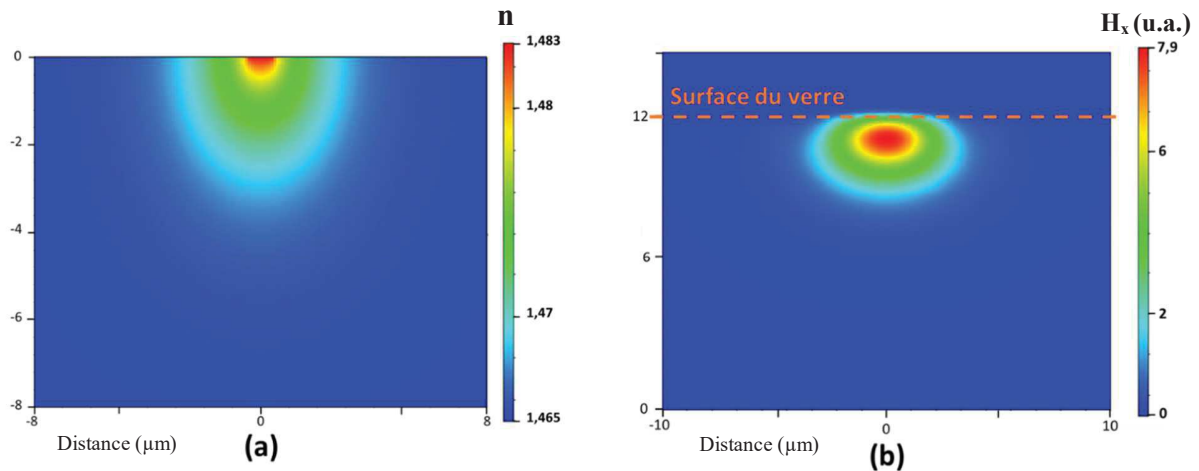


Figure 2.5 : Profil d'indice d'un guide d'ouverture 1 μm échangé pendant 30 min (a) et profil de champs du mode fondamental simulé pour $\lambda = 700 \text{ nm}$ (b)

Dans la suite de l'étude, ces outils seront utilisés pour étudier l'évolution des modes guidés (indice effectif et amplitude) en fonction de la longueur d'onde.

2.2.2 La résonance plasmonique de surface

Mode plasmonique à l'interface entre un métal et un diélectrique

Un plasmon de surface correspond à une oscillation de la densité de charges au niveau de l'interface entre un métal et un diélectrique. C'est un mode particulier existant à une interface, qui peut aussi être étudié grâce aux équations de Maxwell. La structure correspondante est dans ce cas un guide plan d'épaisseur nulle séparant un métal d'indice n_m et un diélectrique d'indice n_d , tous deux d'épaisseur infinie, comme le montre la Figure 2.6.

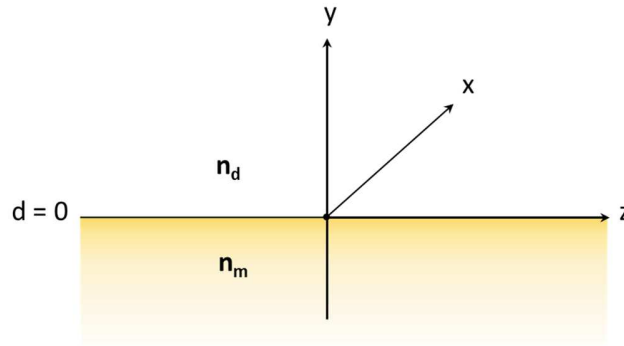


Figure 2.6 : Guide plan de cœur à épaisseur nulle modélisant le guide plasmonique à l'interface métal-diélectrique

Les équations de Maxwell sont les mêmes que celles présentées à l'Equ. 2.2 et la forme générale de la solution correspond à l'Equ. 2.3. Les conditions aux limites restant les mêmes (champ nul à l'infini), le mode plasmonique se compose de deux champs évanescents dans chaque milieu selon l'axe y.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_d(y) = B_d e^{-\alpha_d y} \text{ pour } y > d \\ \Psi_m(y) = A_m e^{\alpha_m y} \text{ pour } y < d \end{array} \right. \quad \text{Equ. 2.13}$$

Avec $\alpha_i = k_0 \sqrt{n_{eff}^2 - n_i^2}$. La continuité du champ à l'interface entre le diélectrique et le métal implique que $B_d = A_m$. Il existe une grande différence avec la situation du guide plan décrite plus haut : ici le métal possède un indice de réfraction complexe $n_m = n'_m + i n''_m$. Ceci implique que l'indice effectif (ou la constante de propagation β) est également un nombre

complexe $n_{eff} = n'_{eff} + in''_{eff}$. La partie imaginaire de l'indice effectif quantifie des pertes, l'onde ne se propage donc sur une distance finie, caractérisée par la longueur de propagation L telle que :

$$L = \frac{1}{2k_0 n''_{eff}} \quad \text{Equ. 2.14}$$

La condition de propagation proposée à l'équation 2.6 pour le guide plan peut être appliquée au mode plasmonique afin d'obtenir l'expression de son indice effectif complexe. Celle-ci donne les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} (1) \quad & \alpha_d = -\alpha_m \text{ pour les modes TE} \\ (2) \quad & \frac{\alpha_d}{\varepsilon_d} = -\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} \text{ pour les modes TM} \end{aligned} \quad \text{Equ. 2.15}$$

Avec $\varepsilon_{d,m}$ les permittivités complexes des deux milieux. La relation (1) ne peut avoir de solutions, le mode plasmonique ne pourra donc jamais exister dans les solutions TE. La relation (2), cependant, possède une solution dans le cas où ε'_d et ε'_m (les parties réelles des permittivités) sont de signes opposés, c'est-à-dire quand ε'_m est négative. Cette situation est décrite dans les métaux par le modèle de Drude et est rencontrée pour des fréquences inférieures à la fréquence plasma, grandeur caractéristique du métal. Dans le visible, seuls quelques métaux sont concernés, parmi lesquels l'or, l'argent et l'aluminium [74]. L'indice effectif complexe du mode TM se propageant à l'interface s'exprime alors uniquement en fonction des permittivités des matériaux, elles-mêmes dépendant de la longueur d'onde :

$$n_{eff} = \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad \text{Equ. 2.16}$$

Il est possible de faire une approximation dans les longueurs d'onde du visible et du proche IR afin de pouvoir calculer analytiquement n'_{eff} et n''_{eff} . Il est montré que $|\varepsilon'_m| \gg \varepsilon_d, \varepsilon''_m$ [74], ce qui donne les deux expressions suivantes[74] :

$$\begin{cases} n'_{eff} \approx \left(\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \\ n''_{eff} \approx \frac{\varepsilon''_m}{2\varepsilon'_m{}^2} \left(\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d} \right)^{3/2} \end{cases} \quad \text{Equ. 2.17}$$

La figure 2.7 présente le profil selon l'axe y d'un mode plasmonique typique.

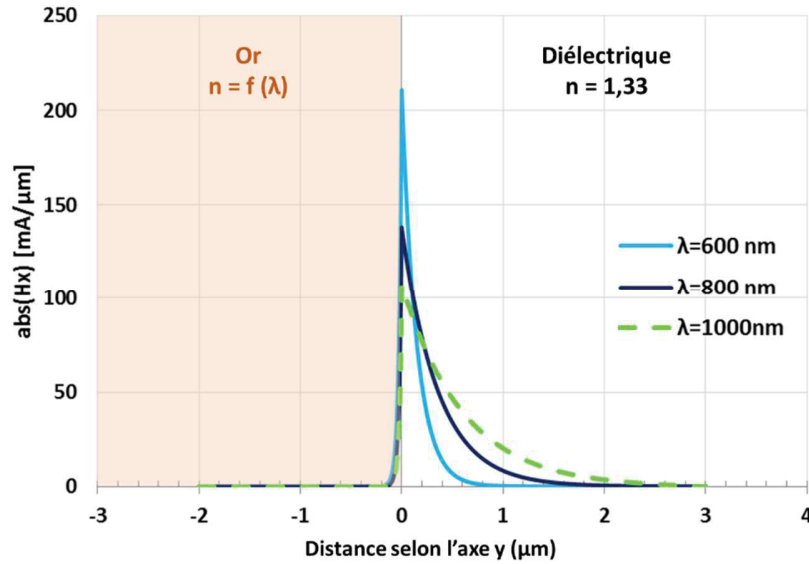


Figure 2.7 : Profil du mode plasmonique existant à l'interface entre l'or et un diélectrique d'indice 1,33, et ce pour trois longueurs d'onde différentes.

La profondeur de pénétration l dans le diélectrique et le métal correspond à la distance au bout de laquelle l'amplitude du champ à l'interface aura diminué d'un facteur $1/e$. Les deux profondeurs s'expriment en fonction des parties réelle et imaginaire de l'indice effectif.

$$l_d = \frac{1}{\alpha_d}$$

$$l_m = \frac{1}{\alpha_m}$$

Equ. 2.18

Les calculs montrent que la profondeur de pénétration dans le diélectrique est beaucoup plus importante que celle dans le métal (jusqu'à un micromètre pour le diélectrique contre quelques dizaines de nanomètres pour le métal). Celle-ci dépend également de la longueur d'onde comme le montre la figure 2.7.

Modes plasmoniques pour une épaisseur de métal finie

Dans le cas d'une structure réelle une couche finie de métal est déposée sur un diélectrique, créant ainsi deux interfaces métal-diélectrique comme le présente la figure 2.8.

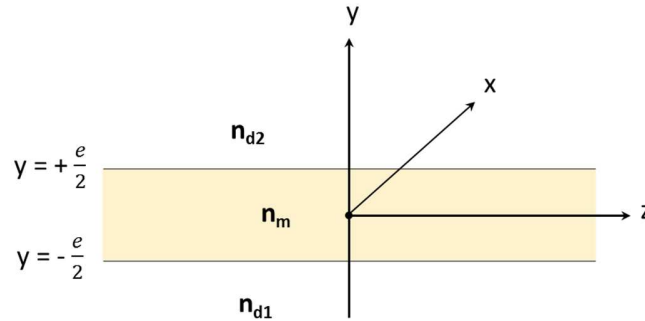


Figure 2.8 : Schéma d'une couche de métal d'épaisseur finie comprise entre $\frac{e}{2}$ et $-\frac{e}{2}$.

Il existe alors deux modes plasmonique. Si l'épaisseur de métal est suffisamment grande, c'est-à-dire supérieure aux profondeurs de pénétration l_m des deux modes plasmons, les modes plasmoniques peuvent être considérés comme indépendants. Si l'épaisseur de métal est inférieur à $2l_m$, alors les deux modes ne sont plus indépendants et sont couplés.

Les conditions de continuité en $y = \frac{e}{2}$ et en $y = -\frac{e}{2}$ permettent d'obtenir une nouvelle équation de propagation pour la structure totale. Si e tend vers l'infini, la forme des deux solutions rejoint celle obtenue à l'équation 2.16. Pour e proche ou en dessous de $2l_m$, l'équation donne lieu à deux solutions dont les profils sont présentés à la figure 2.9 et les parties réelles et imaginaires des indices effectifs ont été tracés à la figure 2.10, pour une structure symétrique où $n_{d1} = n_{d2}$.

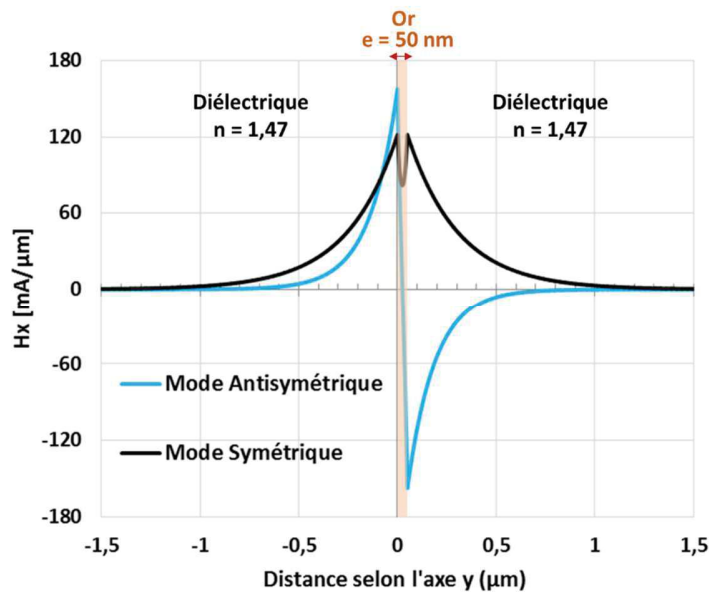


Figure 2.9 : Profil des modes symétriques et antisymétriques pour $e = 50 \text{ nm}$, $n_d = 1,47$ et $\lambda = 700 \text{ nm}$

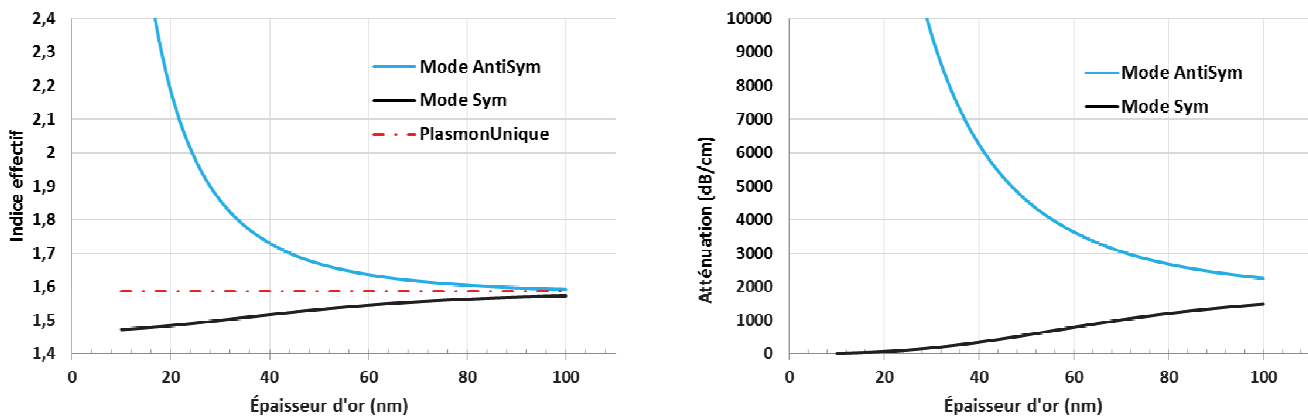


Figure 2.10 : Indice effectif (courbes de gauche) et atténuation (courbes de droite) des deux modes plasmoniques pour $n_d = 1,47$ et $\lambda = 700 \text{ nm}$ dans le cas d'une structure symétrique

Le premier mode présente un indice effectif bas et proche de l'indice de réfraction du diélectrique. Il est appelé mode symétrique car son profil l'est par rapport au centre du métal. Il est également appelé « Long Range Plasmon » car ses pertes étant plus faibles que le mode plasmonique seul, il se propage sur une plus grande distance. Le second mode possède des pertes beaucoup plus importantes et un indice effectif plus élevé. C'est le mode antisymétrique puisque la composante transversale du champ s'annule au centre du métal. Il est également nommé

« Short Range Plasmon » car celui-ci se propage sur une plus petite distance que le mode symétrique. Plus l'épaisseur de métal diminue, plus les deux modes diffèrent l'un de l'autre en termes d'indice effectif mais aussi de pertes. Plus l'épaisseur de métal augmente, plus les deux modes rejoignent la situation du mode plasmonique à une seule interface pour un diélectrique du même indice (appelé « Plasmon Unique » dans la figure 2.9).

Lorsque la structure est asymétrique ($n_{d1} \neq n_{d2}$), les profils des modes ne sont plus tout à fait symétriques ou antisymétriques, comme le montre la figure 2.11. Les appellations « symétrique » et « antisymétrique » sont tout de même conservées pour plus de clarté.

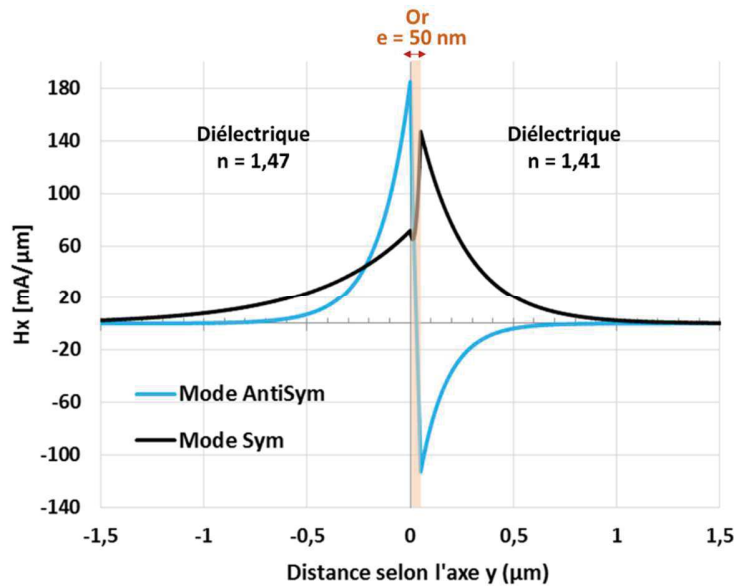


Figure 2.11 : Profils des modes plasmonique pour une structure où $n_{d1} = 1,47$, $n_{d2} = 1,41$ et $\lambda = 700$ nm.

C'est particulièrement le cas pour le mode symétrique dont la plupart de l'amplitude se situe dans le diélectrique d'indice le plus faible. Les courbes d'indice effectif et d'atténuation des modes suivent les mêmes tendances que pour la structure symétrique mais une différence importante apparaît. Le mode symétrique possède une épaisseur d'or de coupure e_c pour $n_{eff,c} = \min(n_{d1}, n_{d2})$, ici n_{d2} . En dessous de cette épaisseur de coupure celui-ci est rayonné dans le diélectrique 2.

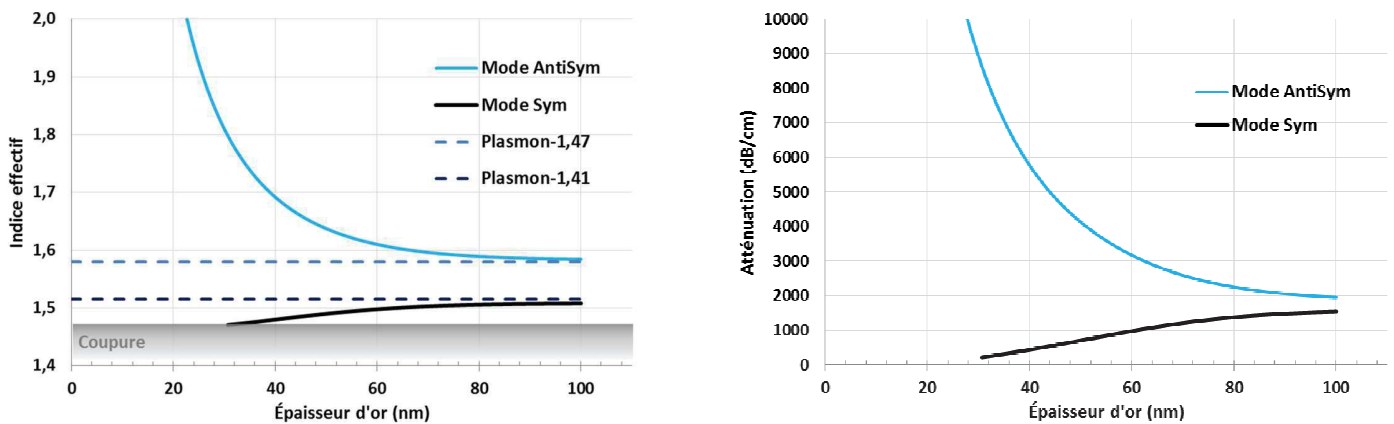


Figure 2.12 : Indice effectif (courbes de gauche) et atténuation (courbes de droite) des deux modes plasmoniques pour $\lambda = 700$ nm dans le cas d'une structure asymétrique.

La valeur de l'épaisseur de coupure dépend de la longueur d'onde de travail et surtout de la différence d'indice de réfraction entre les deux diélectriques. Plus cette différence sera importante, plus l'épaisseur de coupure sera haute. Plus la longueur d'onde sera haute, plus l'épaisseur de coupure sera haute. Étant donné que les structures étudiées dans ce projet possèdent des différences d'indice élevées, il sera intéressant de se placer à faible longueur d'onde (600-800nm) et d'utiliser des épaisseurs d'or plutôt élevées pour se placer hors de la coupure.

Les deux principes à la base du transducteur ont été présentés. Les types de modes existant dans un guide optique et à la surface de certains métaux sont maintenant connus. La partie suivante propose d'étudier les modes issus de la combinaison du guide optique avec la couche de métal et de dimensionner le transducteur associé.

2.3 Étude modale de la structure couplant mode guidé et mode plasmonique

La partie 1.2.2 a présenté les modes plasmoniques pour une couche de métal finie d'épaisseur e . Cependant leur existence ne sous-entend pas que de la puissance y est couplée, il faut exciter

ces modes pour qu'ils puissent se propager. C'est le rôle du guide optique dans le cas d'une structure intégrée.

L'étude modale est divisée en deux parties. La première, plus qualitative, utilise le principe de l'accord de phase pour décrire l'excitation des modes plasmoniques et faire un premier dimensionnement de la structure. La seconde partie étudie de manière plus rigoureuse les modes de la structure totale et présente un premier calcul permettant d'obtenir la puissance de sortie en fonction de la longueur d'onde.

2.3.1 Principe de l'accord de phase

Lorsque deux guides optiques sont placés l'un à côté de l'autre, il est possible que leurs modes interagissent par effet tunnel optique. La théorie des modes couplés décrit les conditions pour qu'un transfert d'énergie se fasse entre les deux modes guidés [75]. La condition principale pour qu'il y ait un transfert maximal correspond à l'accord de phase entre les deux modes guidés, c'est-à-dire l'accord entre leurs constantes de propagation. Bien qu'il soit possible de décrire l'interaction entre un mode guidé et un mode plasmonique avec la théorie des modes couplés, cela ne peut être fait que de manière approchée étant donné que la théorie ne traite de manière simple que les modes sans pertes. En effet, la principale différence par rapport à la théorie décrite pour deux guides est que le mode plasmonique est un mode à pertes. Dans ce cas, l'orthogonalité des modes n'est pas vérifiée [76] et la théorie des modes couplés donne lieu à des équations beaucoup plus complexes. Toutefois, la théorie des modes couplés est souvent utilisée car elle permet d'étudier le fonctionnement de la structure en décrivant de manière simple les interactions entre les modes. Dans le cas présent, c'est le couplage entre le mode se propageant dans le guide et le mode plasmonique, permettant le transfert de puissance du guide vers le mode plasmonique. La figure 2.13 présente la structure permettant le couplage entre le mode du guide de verre φ_2 et le mode plasmonique φ_1 .

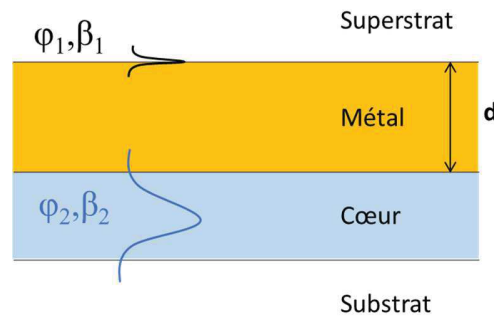


Figure 2.13 : Schéma de la structure couplant le mode du guide d'onde φ_2 et le mode plasmonique φ_1 .

Une remarque importante est que seul le mode plasmonique unique entre le métal et le superstrat est considéré bien qu'il y ait deux interfaces métal-diélectrique, et ce pour plusieurs raisons. La première est que le couplage est recherché avec le mode le plus symétrique présenté à la figure 2.11, dont le profil se rapproche du mode plasmonique unique existant du côté du superstrat en raison de l'asymétrie importante de la structure. Le mode plus antisymétrique lui, possède un indice effectif et des pertes trop élevés pour être intéressant. La seconde raison est que si l'épaisseur de métal est prise suffisamment grande, l'indice effectif du mode plus symétrique tend vers l'indice effectif du mode unique comme le montre la figure 2.12. En se plaçant dans ces conditions il est donc possible de ne regarder que le mode plasmonique entre le métal et le superstrat pour le couplage avec le guide.

La condition d'accord de phase entre les deux modes de la structure est utilisée comme point de départ au dimensionnement du dispositif. La démarche consiste à tracer les indices effectifs des deux modes φ_1 et φ_2 dans des structures indépendantes, en fonction de la longueur d'onde, afin de trouver la valeur pour laquelle les indices effectifs sont égaux, impliquant la possibilité de couplage. Cette méthode sera appelée par la suite la technique de l'accord de phase, et est présentée à la figure 2.14, et détaillée dans la partie suivante pour dimensionner la zone de détection.

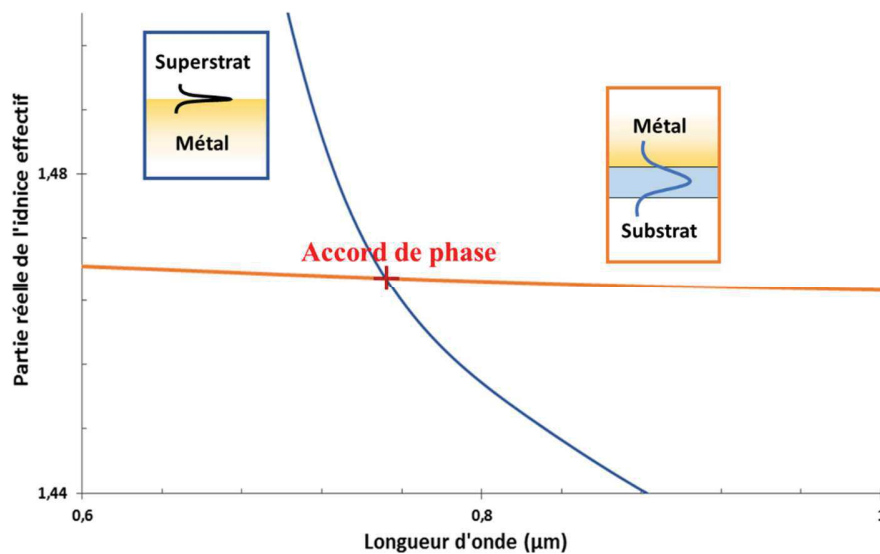


Figure 2.14 : Technique de l'accord de phase dans le cas d'un couplage guide-plasmon. Le croisement des dispersions des deux modes permet de trouver la longueur d'onde de résonance.

2.3.2 Étude et dimensionnement avec la technique de l'accord de phase

Le but de cette partie est de montrer qu'il est possible d'obtenir un grand nombre d'informations grâce à la technique de l'accord de phase présentée ci-dessus. Elle permet en effet de dimensionner une grande partie des paramètres du capteur dont le choix du métal, le choix du substrat et les dimensions du guide. Par ailleurs l'accord de phase permet de donner une estimation de la sensibilité de détection ainsi que de la profondeur de pénétration du mode plasmonique dans l'analyte, critères supplémentaires aidant au dimensionnement du capteur.

Choix du métal et de son épaisseur

Plusieurs métaux sont disponibles pour créer des plasmon : l'or, l'argent, le cuivre et l'aluminium sont les plus utilisés. L'or présente l'avantage d'être inerte chimiquement et biocompatible, il est donc adapté à un dispositif pouvant être utilisé pour de nombreuses applications. L'or est également un matériau facile à déposer comparé à l'argent, son concurrent

direct. En effet, la qualité de la couche d'argent est beaucoup plus sensible aux paramètres de dépôt et elle nécessite une passivation de qualité en fin de procédé [77]. Par ailleurs l'or est un matériau utilisé dans d'autres techniques de détection, par exemple pour des mesures électrochimiques ou calorimétriques [78], où il sert d'électrode ou de thermocouple. L'or est donc le métal sélectionné pour le capteur.

Choix du substrat

Il existe de nombreux verres spécialement conçus pour l'échange d'ions qui ont fait l'objet de plusieurs années de développement. Le verre GO14[®] fabriqué par l'entreprise Teem Photonics et utilisé au laboratoire de l'IMEP-LaHC en fait partie. Celui-ci a été développé plus particulièrement pour l'échange argent/sodium, il contient donc beaucoup d'ions sodium susceptibles d'être remplacés par des ions argent. Cependant ces types de verre sont en général coûteux et peuvent être fragiles. Il est donc intéressant de se pencher sur un verre issu de la grande distribution comme le verre Borofloat[®]33 (ou BF33) commercialisé par SCHOTT (<http://www.us.schott.com/borofloat>). Le verre BF33 est un verre borosilicate qui contient environ 4 % d'ions sodium, quantité plutôt faible comparée au GO14. Cependant celui-ci est beaucoup moins coûteux, très robuste en température et stable chimiquement.

L'indice de réfraction moyen du BF33 sur la gamme de longueur d'onde 600-1000 nm est de 1,465. L'augmentation maximale d'indice possible entre le substrat et le cœur du guide est quantifiée par Δn_{\max} et est égal à 0,02 pour le BF33. Elle est liée à la quantité d'ions sodium présents dans le substrat. Le choix du substrat impose les valeurs minimale et maximale de l'indice effectif du mode guidé selon la formule $n_{\text{sub}} < n_{\text{eff}} < n_c = n_{\text{sub}} + \Delta n_{\max}$. Il détermine donc la gamme, en fonction de la longueur d'onde, d'indice effectif à laquelle le guide a accès. Pour exciter un mode plasmonique par la technique de l'accord de phase il faudra que l'indice effectif de ce mode plasmonique se situe dans la gamme d'indices du guide. Étant donné que la valeur de l'indice effectif du mode plasmonique est fixé entre autre par l'indice du superstrat (ou analyte), le choix du substrat doit donc se faire en fonction du type d'application visée par le capteur. Ici, il s'agit de viser une détection large bande, idéalement entre 1,33 et 1,5. La figure 2.15 présente les courbes des indices effectifs des modes plasmoniques à l'interface

or/superstrat, en fonction de la longueur d'onde, pour différentes valeurs de l'indice de l'analyte n_a , tracés selon l'équation 2.16. La zone d'indices effectifs atteignables par le verre BF33 y est ajoutée.

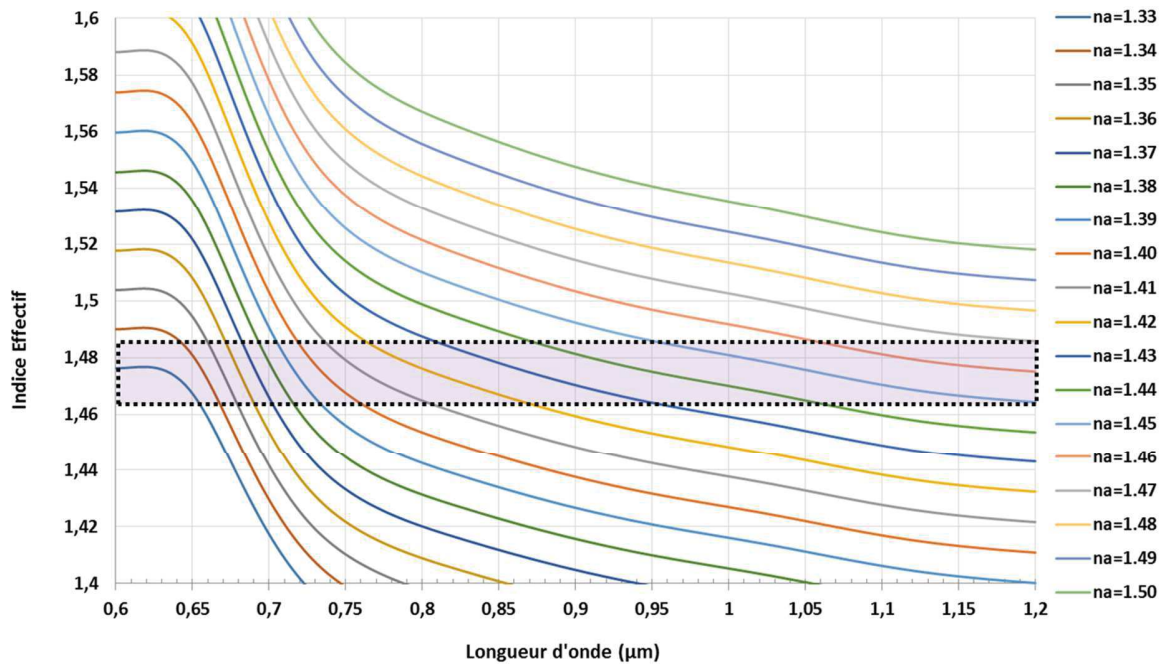


Figure 2.15 : Zone d'indices effectifs accessibles par le mode fondamental d'un guide dans le substrat de verre BF33

La zone du BF33 est contenue entre $n_{\text{sub}} \approx 1,465$ et $n_{\text{sub}} + \Delta n_{\text{max}} \approx 1,485$. Le BF33 permet donc de détecter dans des analytes dont l'indice de réfraction va de 1,33 à 1,47, ce qui confirme la sélection du verre comme substrat du dispositif.

Design du guide dans le BF33 avec l'accord de phase

Les paramètres à fixer sont la durée de l'échange t et la taille W de la fenêtre de diffusion. Le premier critère issu du cahier des charges présenté au chapitre 1 est que le guide doit permettre d'accéder à la plus grande gamme d'indices de réfraction entre 1,33 et 1,5. Le second critère correspond à la gamme de longueur d'onde utilisable : entre 600 nm et 1000 nm afin de se situer dans la gamme de sensibilité des détecteurs à silicium et éviter la coupure des modes

plasmoniques (cf. partie 1.2.2). Il faut donc permettre l'égalité entre l'indice effectif du mode guidé et l'indice effectif du mode plasmonique pour un analyte entre 1,33 et 1,5 et ce sur la gamme de longueur d'onde 600 nm - 1000 nm. Le mode guidé ne doit donc pas couper trop tôt. Il est également préférable d'avoir un guide monomode afin de simplifier le fonctionnement de la structure globale [31], un mode seulement pourra alors se coupler avec le mode plasmonique. De plus, d'un point de vue expérimental, plus la géométrie du guide est circulaire, plus il est aisé d'y injecter de la lumière avec des fibres optiques. La démarche consiste donc à étudier tout d'abord les dispersions de différents guides avec pour superstrat l'or, et à les superposer aux dispersions des modes plasmoniques pour voir s'il existe des longueurs d'onde de couplage. La sélection du guide idéal repose ensuite sur sa géométrie et sur sa modicité d'abord avec le métal, puis avec l'air comme superstrat. Cette dernière étape permet d'éviter des modes supplémentaires couplés avec le mode plasmonique dans la zone de détection et permet d'éviter une injection et une collection multimode. Étant donné qu'il n'est pas possible d'avoir un guide monomode à la fois pour ces deux superstrats différents et sur toute la gamme 600 nm-1000 nm, un compromis a dû être fait. La figure 2.16 présente la dispersion du guide retenu, superposé aux dispersions des différents modes plasmoniques, et positionné par rapport à la gamme d'indice effectif accessible par le BF33.

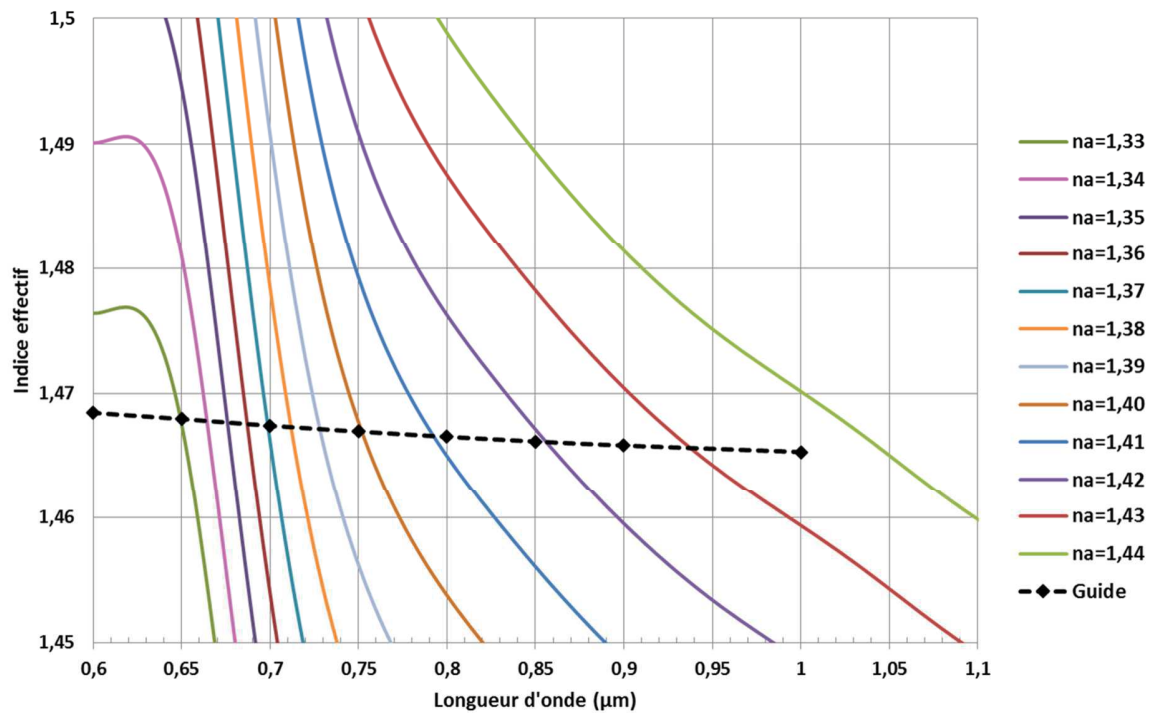


Figure 2.16 : Indice effectif en fonction de la longueur d'onde pour le mode fondamental d'un guide BF33 échangé pendant 30 min à travers une fenêtre de 0,8 μm.

Le choix d'une durée de 30 min est basé sur les expériences d'échange. En effet plus le temps d'échange est long, plus les erreurs de manipulation de quelques secondes voire dizaines de secondes sont négligeables, rendant ainsi les caractéristiques du guide reproductibles. L'ouverture de 0,8 μm permet d'avoir un guide monomode sur la gamme (700-1000 nm) avec l'or en superstrat et monomode sur la gamme (750-1100nm) avec l'air en superstrat. La figure suivante présente son profil d'indice.

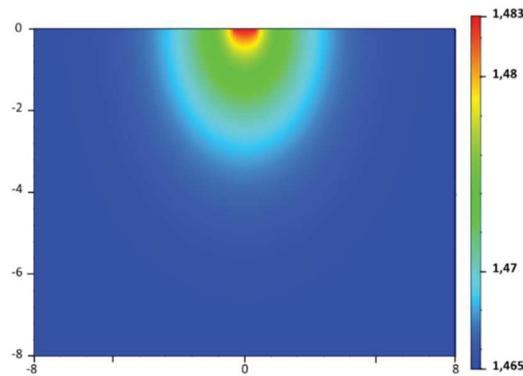


Figure 2.17 : Profil d'indice du guide sur BF33 simulé avec le programme de différences finies de l'IMEP-LaHC. Les dimensions sont en μm .

La position de la résonance due à l'accord de phase est située sur la courbe de la figure 2.16 à $\lambda = 650 \text{ nm}$ pour $n_a = 1,33$ et $\lambda = 792 \text{ nm}$ pour $n_a = 1,41$.

Estimation de la sensibilité

Il est intéressant de montrer que l'accord de phase peut apporter des informations supplémentaires sur le système dimensionné, à commencer par la sensibilité du transducteur. La sensibilité du transducteur correspond au décalage de résonance engendré par une variation de l'indice n_a d'une unité d'indice de réfraction, aussi noté RIU (Refractive Index Unit). Celle-ci ne prend pas en compte l'influence de la chimie de surface utilisée ou des instruments de mesure, mais seulement le phénomène physique dans la zone de détection. Il est possible d'estimer ce décalage en suivant les intersections entre la dispersion du guide et celle des modes plasmon pour différents n_a présentés à la figure 2.16. Il suffit alors de tracer en fonction de n_a la position de la résonance pour estimer la sensibilité en nm/RIU , comme le montre les deux graphes ci-dessous.

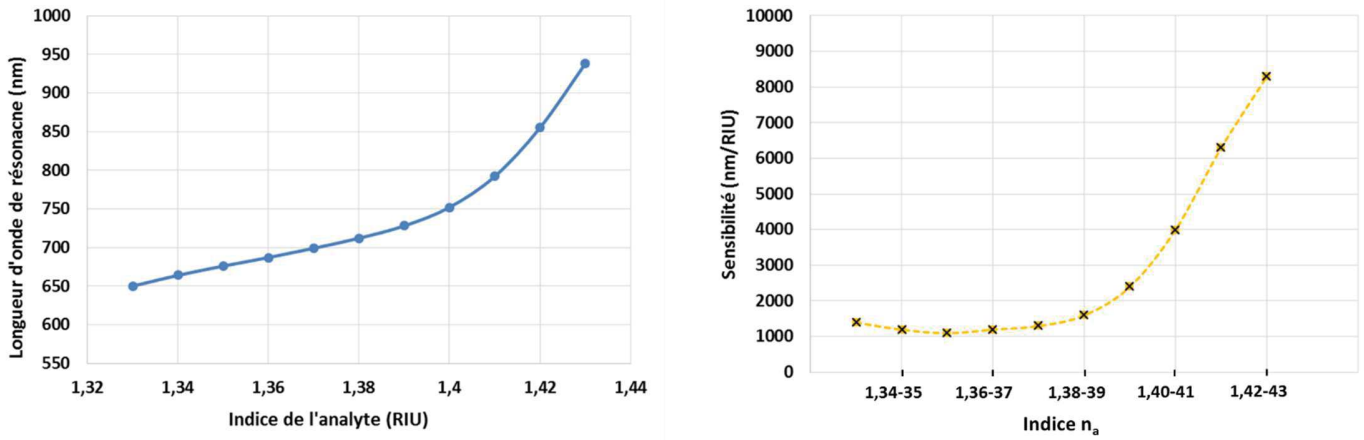


Figure 2.18 : Positions des résonances (courbe de gauche) et sensibilités (courbe de droite) pour la structure dimensionnée et différents indices d'analyte

La première observation est que la sensibilité augmente avec l'indice de réfraction de l'analyte et donc par conséquent augmente avec la longueur d'onde de résonance. Une seconde remarque importante est que la sensibilité pour un analyte proche de l'eau n'est pas aussi bonne que pour des indices de réfraction supérieurs. La zone de sensibilité maximale pour une résonance située en dessous de 1000 nm se situe entre $n_a = 1,41$ et $n_a = 1,43$. Les études basées sur des couches d'accroches telles que les hydrogels disposeront donc d'une meilleure sensibilité que les études basées sur des couches d'accroche standard.

Estimation de la profondeur de pénétration

Une seconde information donnée par l'accord de phase est la profondeur de pénétration du mode dans l'analyte. Cette valeur détermine la profondeur sur laquelle le dispositif sera capable de faire une mesure et la limite au-delà de laquelle il sera insensible à tout changement. La profondeur de pénétration augmente avec la longueur d'onde et l'indice de réfraction de l'analyte. Elle s'exprime selon la relation suivante [76] :

$$P_i = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n'_{eff})^2 - n_i^2}} \quad \text{Equ. 2.19}$$

Avec n'_{eff} la partie réelle de l'indice effectif du mode plasmonique et n_i l'indice de réfraction du milieu dans lequel le mode plasmonique s'étend. Pour calculer la profondeur pour chaque valeur de l'indice de l'analyte n_a , il suffit de prendre la valeur de l'indice effectif du mode plasmonique à la position de la résonance et d'appliquer la formule ci-dessus. Le graphique ci-dessous présente les profondeurs de pénétration pour les indices de réfraction entre 1,33 et 1,43 calculée à chaque fois à la longueur d'onde de résonance.

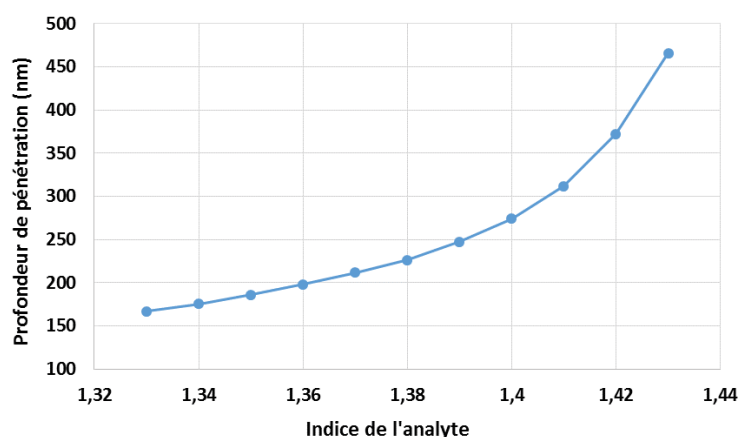


Figure 2.19 : Profondeur de pénétration du mode plasmonique en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte.

La profondeur de pénétration à la résonance augmente avec la longueur d'onde et l'indice de l'analyte. Elle varie de 160 nm pour une détection dans l'eau à 460 nm pour une détection dans un milieu d'indice 1,43.

Bilan

La technique de l'accord de phase a permis de fixer rapidement la majorité des paramètres du dispositif global en utilisant indépendamment les modes du guide et du plasmon. Elle a également permis d'estimer la sensibilité du transducteur ainsi que la profondeur de pénétration du mode dans l'analyte. Ces deux dernières informations permettent de rapidement connaître la zone de sensibilité maximale d'une structure plasmonique et le type d'entité qu'il est possible d'étudier.

Bien entendu cette technique reste une approximation. Ceci implique tout d'abord que la position de la résonance sera probablement décalée en longueur d'onde par rapport à ce modèle simple. Cependant, étant donné que la sortie finale du système est un spectre entre 600 nm et 1000 nm, le positionnement théorique de la longueur d'onde de résonance n'a pas forcément besoin d'être extrêmement précis. L'approximation implique ensuite que la sensibilité ne sera pas exactement la même, toutefois l'hypothèse est faite que la tendance restera similaire. Afin de valider l'utilisation de cette technique très simple pour dimensionner le capteur, ses résultats sont confrontés dans un premier temps à des résultats de simulations plus rigoureuses présentés dans les parties suivantes, puis aux résultats expérimentaux du chapitre 3.

2.4 Outils de simulation

Il existe différentes techniques de simulation pour les structures basées sur l'optique guidée, classées en deux catégories : les techniques temporelles et les techniques spectrales.

La technique temporelle la plus utilisée est la FDTD (Finite Difference Time Domain) [79] [80]. Celle-ci repose sur la discrétisation en temps et en espace de la structure et de l'équation à résoudre. Aucune approximation n'est faite sur les équations de Maxwell à part la discrétisation des dérivées spatiales et temporelles, et si le maillage tend vers zéro la formulation exacte des équations est retrouvée. Ceci implique que le temps de simulation est souvent très important. De plus elle ne permet que d'obtenir des résultats pour la propagation, elle est donc souvent utilisée pour étudier des structures complexes et/ou des régimes transitoires.

L'étude des structures plasmoniques se fait le plus souvent à l'aide de méthodes spectrales [81] [34]. Il existe de nombreuses techniques qui diffèrent légèrement dans leur algorithme et leur nom, mais qui sont toutes basées sur le même principe. Lors de la première étape, les équations de Maxwell sont résolues dans une structure où les propriétés optiques ne varient pas en fonction de la direction de propagation (z dans le cas du projet et de la figure 2.20). Les solutions recherchées sont écrites comme des combinaisons linéaires des modes propres de la structure. La base des modes propres est constituée de tous les modes guidés ainsi qu'une partie tronquée des modes rayonnés. Les valeurs propres correspondent aux constantes de propagation β ou aux

indices effectifs de ces modes. La structure totale est donc divisée en plusieurs tranches selon l'axe de propagation, dans chacune desquelles les modes sont calculés (dans le cas du projet, la structure totale est représentée à la figure 2.1). La seconde étape consiste alors à assembler les différentes tranches pour propager les modes dans la structure totale [82]. Cet assemblage se fait en considérant la continuité des composantes tangentielles aux interfaces. Il en découle des matrices de transfert ou des matrices de diffusion (« Scattering Matrix ») selon le type de structure. Ces matrices donnent les coefficients de projection de chaque mode d'une tranche sur les modes de la tranche voisine, nommés aussi coefficients de couplage, et ce dans les deux sens de propagation. Une fois la matrice de transfert totale calculée et les coefficients d'excitation pour chaque mode connu, il est possible de remonter à l'expression des champs en sortie de structure et la puissance totale. Cette méthode générale est trouvée dans de nombreuses variantes dont la BEP (Bi-directional mode Expansion and Propagation method), utilisée dans plusieurs articles pour modéliser une structure intégrée avec guide optique et couche de métal [81][83]. Elle est également proposée en EME (EigenMode Expansion method), utilisée dans plusieurs logiciels commerciaux comme CAMFR ou FIMMPROP de Photon Design [82]. La technique de la RCWA (Rigorous Coupled-Wave Analysis) suit la même logique mais se place dans le domaine de Fourier pour résoudre l'équation de Maxwell. Chaque mode est décomposé en série de Fourier tronquée et l'assemblage des sections se fait dans l'espace propre des modes propres du système. Elle est particulièrement adaptée aux structures périodiques. Une technique dérivée de RCWA est la méthode AFMM (Aperiodic Fourier Modal Method), proposée par Lalanne et Silberstein en 2000 [84]. Cette dernière permet d'appliquer la RCWA à une structure pas forcément périodique tout en restant dans le domaine de Fourier. Un logiciel reposant sur l'AFMM a été développé par Davide Bucci à l'IMEP-LaHC [85][86]. Celui-ci permet de résoudre les équations de Maxwell dans des structures comprenant les guides optiques obtenus par échange d'ions. L'étude modale et la propagation sont deux fonctions indépendantes, ainsi il est possible de seulement travailler sur les modes d'une section. Les informations requises en entrée sont le profil d'indice de la structure totale (en 1D ou en 2D), la longueur d'onde de travail et le nombre d'harmoniques. En sortie le logiciel liste tous les modes trouvés dans la structure et présélectionne les modes jugés « intéressants », c'est-à-dire considérés comme guidés et non rayonnés. Pour ces modes et pour les autres, il est possible d'obtenir le champ

selon l'axe désiré ainsi que l'indice effectif complexe. Le paramètre de convergence est lié au nombre d'harmoniques, à fixer en fonction de la structure étudiée et du degré de précision voulu.

2.5 Étude modale de la zone de détection

L'étude modale a pour objectif d'étudier et de caractériser les modes hybrides de la structure totale présentée ci-dessous [87]. Ces modes sont issus du couplage entre le mode guidé et le mode plasmonique.

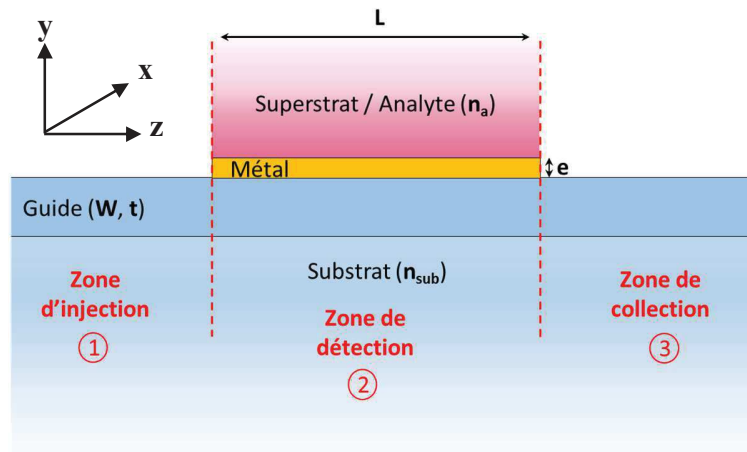


Figure 2.20 : Schéma des différentes zones du dispositif et de leurs paramètres. La direction de propagation est selon l'axe z

Cette partie présente dans un premier temps l'étude des modes hybrides de la zone de détection de la figure 2.20. Dans un second temps, un calcul de transmission basé sur l'étude modale est fait et les coefficients de couplage en puissance sont calculés afin de fournir une explication plus rigoureuse de l'apparition de la résonance. Enfin, un calcul de la profondeur de pénétration est fait sur la base des modes hybrides.

2.5.1 Étude des modes de la structure sur BF33

Les simulations pour l'étude modale ont été faites avec le logiciel AFMM, celui-ci permettant de prendre en compte les profils d'indice diffusés calculés par le logiciel de l'IMEP-LaHC. Afin de choisir correctement les paramètres de simulation, les premières études sont basées sur une

structure proche de celle du projet mais dont les résultats sont déjà connus, théoriquement et expérimentalement. Il s'agit de l'article de J. Ctyroky et J. Homola [34]. Celui-ci montre l'existence de trois modes transverse magnétique dits « hybrides », nommés TM_0 , TM_1 et TM_2 . Ces modes ont été retrouvés et les résultats de propagation sont identiques à ceux proposés dans l'article. La figure suivante présente schématiquement les profils des trois modes hybrides de la structure. Ceux-ci seront décrits dans les paragraphes suivants.

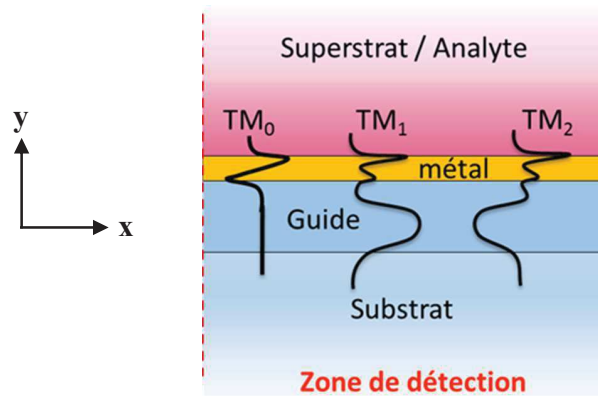


Figure 2.21 : Profils des trois modes hybrides décrits dans l'article de J. Ctyroky.

La même simulation est faite dans le cas de la structure dimensionnée plus haut basée cette fois-ci sur un guide à gradient d'indice, une épaisseur d'or de 50 nm, correspondant à la valeur typique prise dans les systèmes SPR de la littérature, et pour un indice d'analyte de 1,41. Le but ici est de regarder l'évolution des modes (profil et indice effectif) en fonction de la longueur d'onde. La figure suivante présente la structure étudiée, correspondant à la zone de détection de la figure 2.20 .

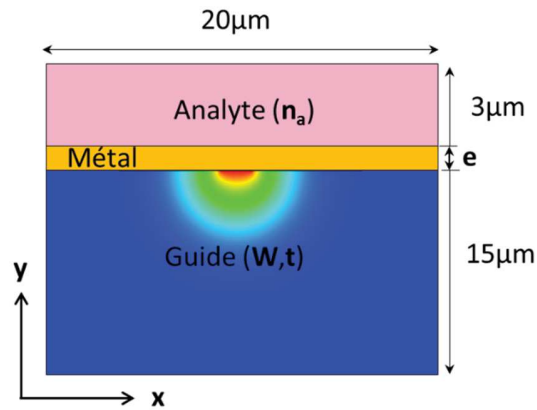


Figure 2.22 : Schéma et dimensions de la structure en entrée du logiciel AFMM pour le calcul des modes hybrides

Les dimensions du guide correspondent au dimensionnement fait précédemment, $t = 30$ min et $W = 0,8 \mu\text{m}$, et $e = 50$ nm. La couche d'or possède une dispersion en fonction de la longueur d'onde [88]. La dispersion de l'analyte est issue des lois de Cauchy données pour les huiles d'indice qui seront utilisées dans les mesures. L'indice du substrat est considéré comme constant selon la longueur d'onde (il ne varie que très peu comparé à l'indice de l'or) et égal à 1,465. Le nombre de points du fichier de profil d'indice est pris à 1 point tous les 5 nm dans l'axe y et 1 point tous les 100 nm dans l'axe x. Le choix est fait de 501 harmoniques dans l'axe y et 21 dans l'axe x.

Les trois figures suivantes présentent les caractéristiques des modes hybrides de la structure. La figure 2.23 montre les courbes d'indice effectif pour les trois modes TM guidés, ainsi que leur atténuation en fonction de la longueur d'onde.

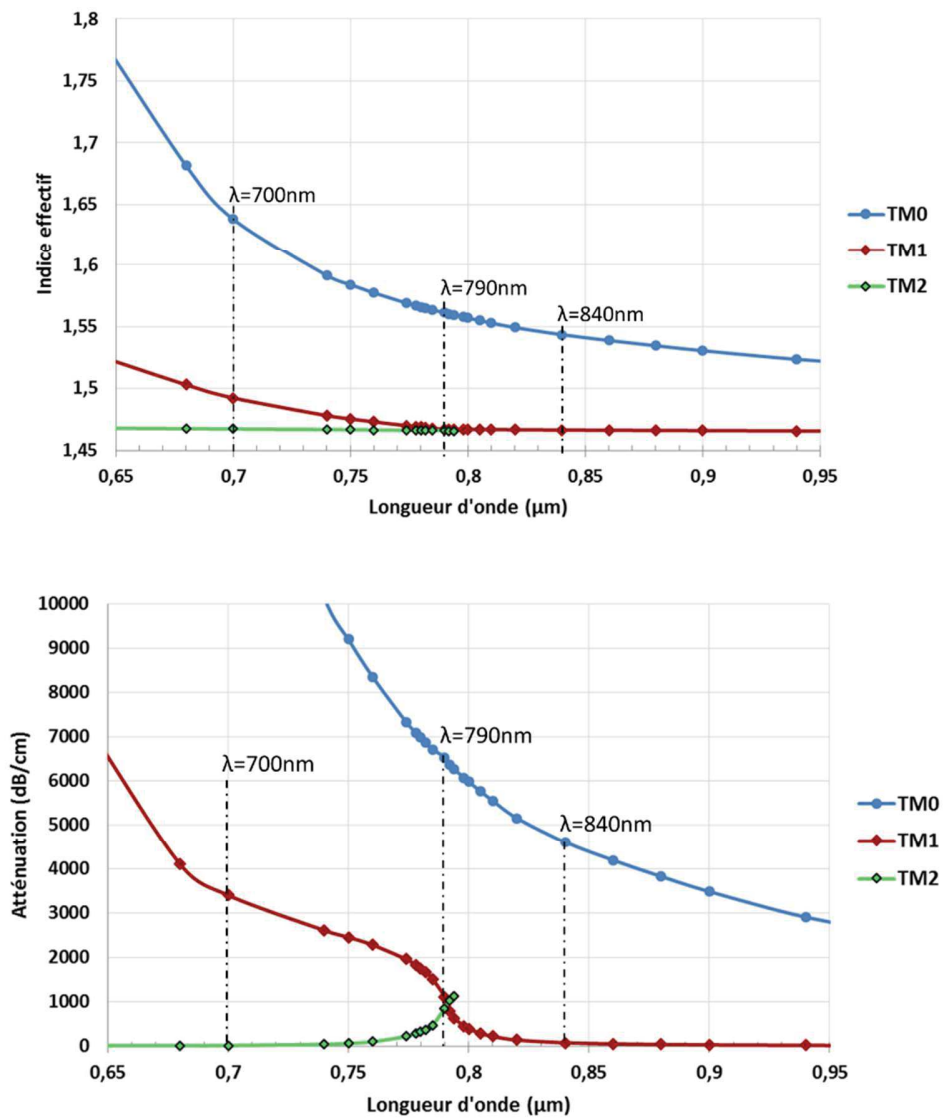


Figure 2.23 : Courbes d'indice effectif (haut) et d'atténuation (bas) en fonction de la longueur d'onde pour les trois modes hybrides de la structure dimensionnée

La figure 2.24 montre le profil d'intensité des modes hybrides selon les axes x et y et ce pour trois longueurs d'onde différentes : 700 nm, 790 nm et 840 nm.

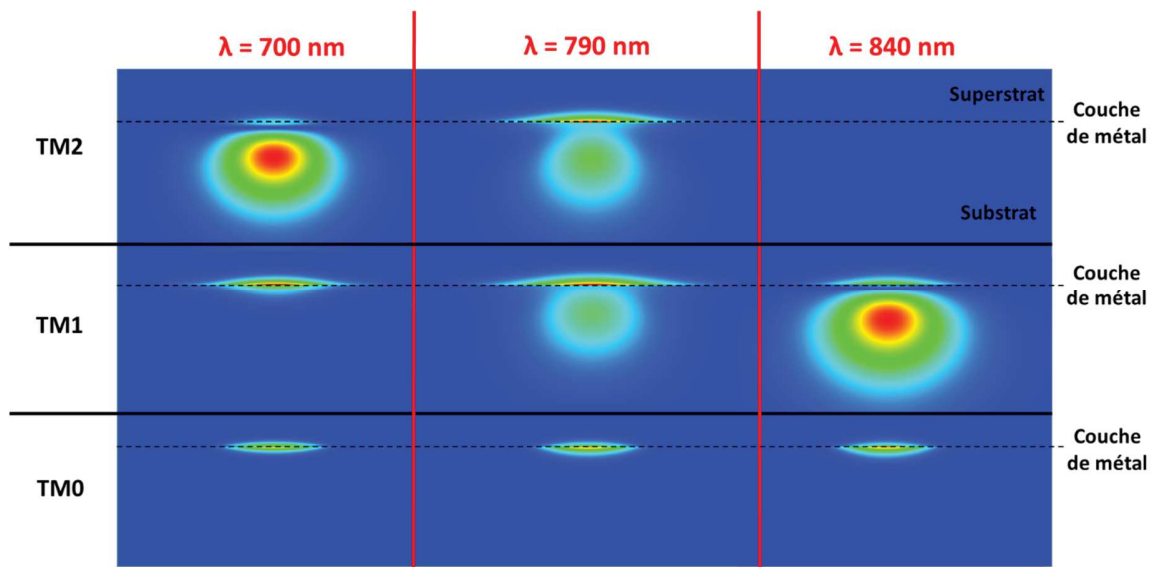


Figure 2.24 : Distribution d'amplitude des trois modes hybrides pour trois longueurs d'onde différentes (avant la résonance, pendant la résonance et après la résonance)

Les trois modes hybrides TM sont présents dans la structure. Le mode TM_0 possède un indice effectif très élevé et des pertes très importantes. Son profil ne semble que très peu affecté par la variation de longueur d'onde. Le mode TM_1 possède un indice effectif et une atténuation qui diminuent avec la longueur d'onde. Sa forme ressemble à celle d'un mode plasmonique symétrique aux basses longueurs d'onde et évolue vers une forme de mode combinant le mode dans le guide et le mode plasmonique, essentiellement présent dans l'analyte. Son indice effectif rejoint d'ailleurs celui du mode guidé comme le montre la figure suivante, où sont superposées les courbes d'indice effectif des modes TM_1 et TM_2 avec les courbes d'accord de phase mettant en jeux la dispersion du guide seul et la dispersion du mode plasmonique pour $n_a = 1,41$.

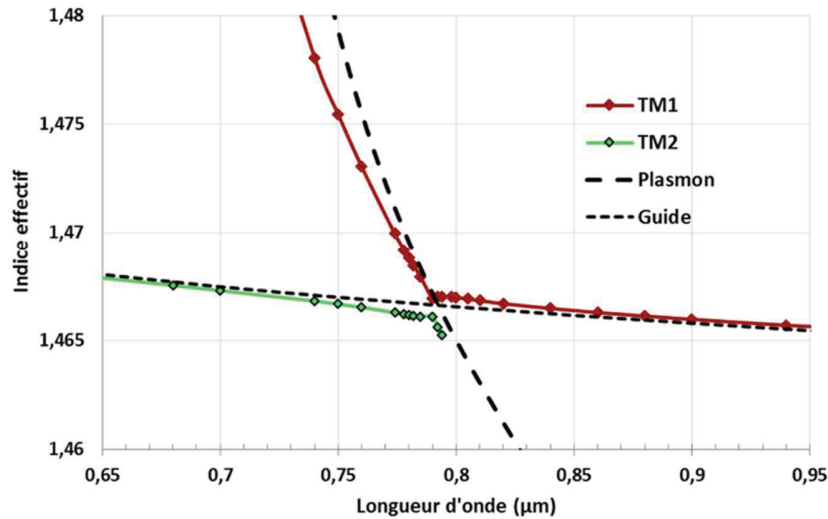


Figure 2.25 : Indice effectif des modes hybrides TM_1 et TM_2 superposé aux courbes d'indices effectifs utilisés pour l'accord de phase de la partie 1.3.2.

Le mode TM_2 possède un indice effectif très proche de celui du mode guidé simple et coupe pour une longueur d'onde supérieure à 790 nm. Son profil évolue de manière contraire à celui de TM_1 . Il ressemble d'abord à un mode guidé couplé à un mode plasmonique, pour aller vers un mode de moins en moins guidé. Il coupe avant de ressembler complètement à un mode plasmonique. La résonance décrite jusqu'à présent simplement par la technique d'accord de phase révèle ici son caractère plus complexe : elle trouve son origine dans la combinaison des différents modes hybrides de la zone de détection. C'est l'étude de la répartition de la puissance injectée dans ces modes hybrides qui permettra de positionner la résonance en longueur d'onde afin de la comparer à la technique de l'accord de phase.

2.5.2 Étude de la résonance à l'aide des modes hybrides

Calcul théorique de la transmission

La réponse du dispositif complet est observée en traçant la transmission du dispositif de la figure 1.20, correspondant au rapport de la puissance de sortie sur la puissance d'entrée. Celle-ci peut être calculée en n'ayant recours qu'aux informations issues de l'étude modale de la structure, selon les quatre étapes suivantes illustrées par la figure 2.26:

- Calcul des coefficients de couplage donnant la répartition en amplitude du mode fondamental du guide au niveau de la zone d'injection Φ_{IN} sur tous les N modes hybrides Ψ_m (interface 1). Les N modes Ψ_m contiennent ici uniquement les modes guidés $\Psi_{0,1,2}$ sélectionnés dans l'étude modale (équivalents aux modes TM_0 , TM_1 et TM_2 de J. Ctyroky et J. Homola).
- Propagation de chaque mode Ψ_m dans la zone de détection.
- Calcul des coefficients de répartition en amplitude des modes propagés Ψ_m sur le mode fondamental du guide au niveau de la de collection Φ_{OUT} (interface 2).
- Calcul de la transmission dans la zone de collection.

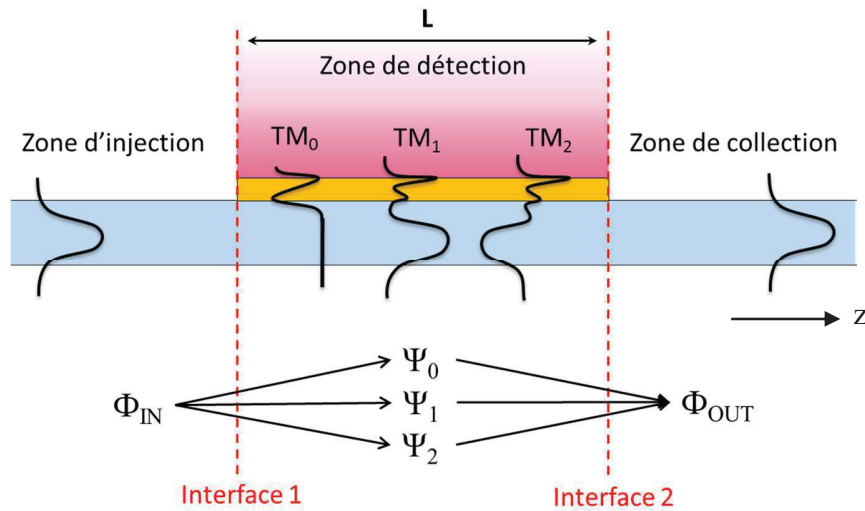


Figure 2.26 : Schéma représentant la démarche de calcul de la transmission totale dans la structure composée de trois zones (injection, détection et collection)

Afin de simplifier les écritures, la notation suivante est adoptée :

$$\langle \varphi_i \varphi_j \rangle = \iint E_{y,i} H_{x,j}^* dx dy \quad \text{Equ. 2.20}$$

L'étude de la répartition en amplitude du mode injecté Φ_{IN} sur les modes hybrides Ψ_m se fait grâce à la continuité des champs aux interfaces. La projection de la relation de continuité sur les modes Ψ_m permet d'obtenir la relation suivante

$$\langle \Phi_{IN} \Psi_m \rangle = \sum_{\mu=0}^N a_{\mu} \langle \Psi_{\mu} \Psi_m \rangle \quad \text{Equ. 2.21}$$

Les coefficients a_{μ} sont les coefficients de couplage du mode injecté Φ_{IN} sur les modes Ψ_m . Ici $N = 2$. La propagation de chaque mode dans la zone de détection ajoute une partie dépendante de z . L'amplitude totale en z est donc

$$\Psi_m(z) = \sum_{\mu=0}^N a_{\mu} \Psi_{\mu} e^{j\beta_{\mu}z} \quad \text{Equ. 2.22}$$

Avec β_{μ} la constante de propagation complexe. La continuité des champs à l'interface 2↔3 et la projection de la relation sur le mode de sortie Φ_{OUT} permet d'obtenir une relation entre les modes hybrides et le mode de sortie.

$$\sum_{\mu=0}^N a_{\mu} e^{j\beta_{\mu}L} \langle \Psi_{\mu} \Phi_{OUT} \rangle = b \langle \Phi_{OUT}^2 \rangle \quad \text{Equ. 2.23}$$

La transmission s'exprimant comme le rapport entre la puissance d'entrée, correspondant à $|b|^2$ et s'exprimant donc ainsi

$$T_{OUT} = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = |b|^2 = \left| \sum_{\mu=0}^N \frac{\langle \Psi_{\mu} \Phi \rangle}{\langle \Phi \rangle^2} a_{\mu} e^{j\beta_{\mu}L} \right|^2 \quad \text{Equ. 2.24}$$

La valeur des coefficients de couplage a_{μ} dépendent de la relation entre les modes. Si les modes hybrides sont considérés comme orthogonaux, c'est-à-dire ne pouvant pas échanger de la puissance entre eux, alors le produit $\langle \Psi_{\mu} \Psi_m \rangle$ de l'équation 2.21 est nul sauf si $\mu=m$. Le système d'équation 2.21 se simplifie alors puisque chaque coefficient a_{μ} peut se déterminer indépendamment. Leur expression est alors :

$$a_{\mu} = \frac{\langle \Phi_{IN} \Psi_{\mu} \rangle}{\langle \Psi_{\mu} \Psi_{\mu} \rangle} \quad \text{Equ. 2.25}$$

Donnant ainsi l'expression finale de la transmission pour $\Phi_{IN} = \Phi_{OUT} = \Phi$:

$$T_{OUT} = \left| \sum_{i=0}^N \frac{\langle \Phi \Psi_{\mu} \rangle \langle \Psi_{\mu} \Phi \rangle}{\langle \Psi_{\mu} \rangle^2 \langle \Phi \rangle^2} e^{j\beta_i L} \right|^2 \quad \text{Equ. 2.26}$$

Dans le cas où les modes ne sont pas orthogonaux, le produit $\langle \Psi_{\mu} \Psi_m \rangle$ ne s'annule pas et le système d'équation doit être résolu pour obtenir les valeurs des a_{μ} qui sont dépendant les uns des autres. La transmission se calcule ensuite avec l'équation 24. La non-orthogonalité des modes survient lorsqu'il est question de modes à pertes. Olivier Hugon dans son travail de thèse, calcule le module du produit scalaire des modes hybrides TM_1 et TM_2 en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte à une longueur d'onde fixée [76]. Ce produit n'est pas nul, particulièrement lorsque l'indice est proche de celui qui permet d'obtenir la résonance. Ceci implique que les modes TM_1 et TM_2 peuvent échanger de la puissance entre eux et que les coefficients de couplage sur ces modes ne sont donc pas indépendants. Cependant, la plupart des études de la littérature considèrent ces modes comme orthogonaux [76] [34]. Les deux calculs seront donc étudiés.

Étude de la transmission pour la structure dimensionnée

Un programme est conçu pour le calcul de la transmission dans le cas de la structure dimensionnée, basé sur la formule 2.24. Le calcul peut être fait en choisissant d'appliquer l'orthogonalité des modes, ou la non-orthogonalité des modes. Dans les deux cas, les fichiers de profils de modes issus d'AFMM sont utilisés pour calculer les coefficients de couplage entre le mode injecté et les modes hybrides de la zone de détection, puis entre les modes hybrides et le mode de sortie, et ce pour différentes longueurs d'onde. Ces coefficients sont ensuite placés dans un tableau permettant de les multiplier par le coefficient exprimant la contribution de la propagation de chaque mode dans la zone de détection, utilisant les données d'indices effectifs d'AFMM. La transmission peut être alors obtenue en sommant la participation des trois modes $TM_{0,1,2}$ pour chaque valeur de la longueur d'onde. La longueur de métal est un paramètre extérieur modifiable.

La structure de la figure 2.22 correspond à la partie centrale du dispositif, c'est-à-dire la zone de détection de longueur L , dans laquelle les modes hybrides sont prélevés. Le mode injecté correspond au mode fondamental TM du guide avec pour superstrat l'air. La figure ci-dessous

présente le profil du mode injecté ainsi que le mode TM_2 de la zone de détection, issu de la figure 2.24

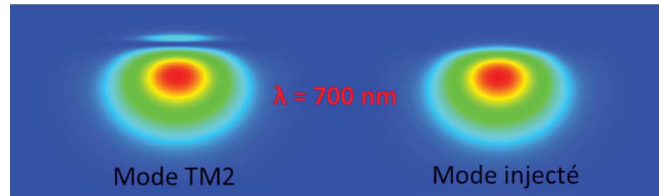


Figure 2.27 : Profil du mode hybride TM_2 de la zone de détection et du mode fondamental de la zone d'injection utilisés pour le calcul du coefficient de couplage à $\lambda = 700$ nm

La transmission calculée par la méthode orthogonale, pour différentes longueurs de la zone de détection métallisée et pour un indice d'analyte de 1,41 est présenté dans la figure suivante.

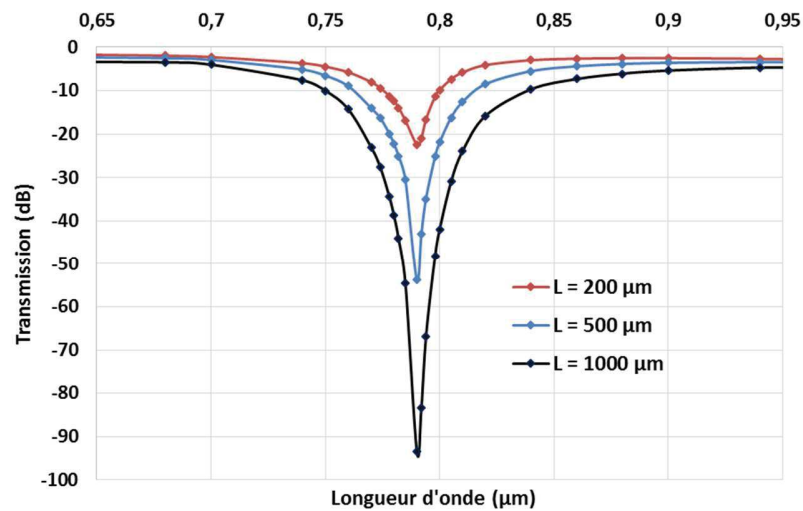


Figure 2.28 : Évolution de la transmissions en fonction de la longueur d'or L (hypothèse des modes orthogonaux). Guide sur BF33 d'ouverture $0,8 \mu\text{m}$ échangé pendant 30 min, épaisseur d'or de 50 nm.

La longueur d'onde de résonance est de l'ordre de 790 nm et reste identique quelle que soit la longueur d'interaction. Plus la longueur de métal augmente, plus la résonance se creuse et plus les pertes hors résonance sont importantes. La méthode non-orthogonale donne une résonance (non représenté ici) placée au même endroit que les résonances de la figure 2.28 mais avec une profondeur à 790 nm supérieure d'en moyenne 10 dB. Cette différence de dynamique varie selon l'indice de l'analyte. L'hypothèse des modes non orthogonaux n'influence donc pas la

position de la résonance mais seulement la profondeur de la résonance, et ce de manière irrégulière en fonction du superstrat utilisé. Cette information est certes intéressante, mais elle repose sur un calcul approché et ne remet de toute façon pas en question l'étude du dispositif. Les calculs de transmission seront donc dorénavant fait selon l'hypothèse des modes orthogonaux comme la plupart des articles de la littérature.

Afin de mieux comprendre le rôle des différents modes hybrides dans cette résonance, il est intéressant de tracer l'efficacité de couplage en puissance du mode injecté TM sur les modes $TM_{0,1,2}$. L'expression utilisée est la suivante :

$$C_i = Re \left(\frac{\iint E_{yIn} H_{xi}^* ds \cdot \iint E_{yi} H_{xIn}^* ds}{\iint E_{yIn} H_{xIn}^* ds \cdot \iint E_{yi} H_{xi}^* ds} \right) \quad \text{Equ. 2.27}$$

Avec E_{yIn} , H_{xIn} les composantes du champ injecté et E_{yi} , H_{xi} celles du champ TM_i . Les courbes des coefficients de couplage pour les trois modes en fonction de la longueur d'onde ont été tracées dans la figure suivante. La structure étudiée possède un guide échangé pendant 30 min à travers une ouverture de $0,8 \mu m$ et une couche d'or de 50 nm d'épaisseur. L'indice de l'analyte est fixé à 1,41 par défaut.

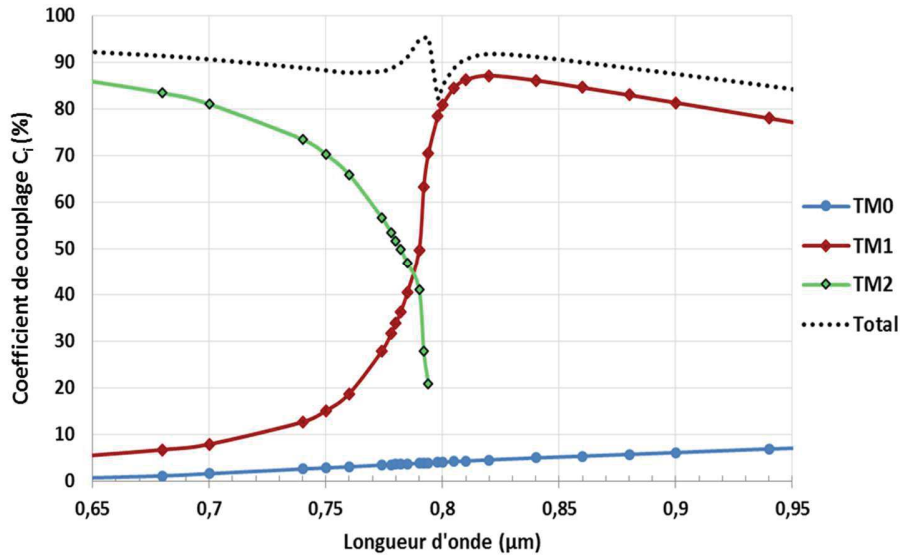


Figure 2.29 : Coefficients de couplage pour la structure dimensionnée des modes hybrides $TM_{0,1,2}$ en fonction de la longueur d'onde.

Tout d'abord la valeur de la somme des pourcentages de puissance couplée sur les trois modes $TM_{0,1,2}$ montre qu'elle est autour de 90 % quelle que soit la longueur d'onde, ceci impliquant que ce sont ces trois modes qui sont principalement responsables de la résonance. La puissance transférée sur le mode TM_0 reste faible par rapport à TM_1 et TM_2 . Ceci est une bonne nouvelle étant donnée son atténuation très élevée et indépendante de la longueur d'onde. La plus grande partie de la puissance est partagée par les deux modes TM_1 et TM_2 qui ont encore une fois des rôles inversés. Aux basses longueurs d'onde le profil du mode TM_2 est le plus proche du mode injecté et récolte le plus de puissance. Aux hautes longueurs d'onde c'est le mode TM_1 qui reçoit le plus de puissance. Au croisement des deux courbes, chaque mode hybride possède une partie guidée et une partie correspondant au mode plasmonique. En comparant les courbes des figures 2.23 et 2.28 avec la figure 2.29, il est mis en évidence que la résonance est placée à la longueur d'onde où le maximum de pertes est engendrée, c'est-à-dire lorsque la puissance couplée sur chacun des modes TM_1 et TM_2 est autour de 50%.

Il est également intéressant de constater que la longueur d'onde à laquelle les courbes d'atténuation des modes TM_1 et TM_2 se croisent correspond à la longueur d'onde de résonance, confirmant ainsi le lien entre le comportement des modes TM_1 et TM_2 et la transmission.

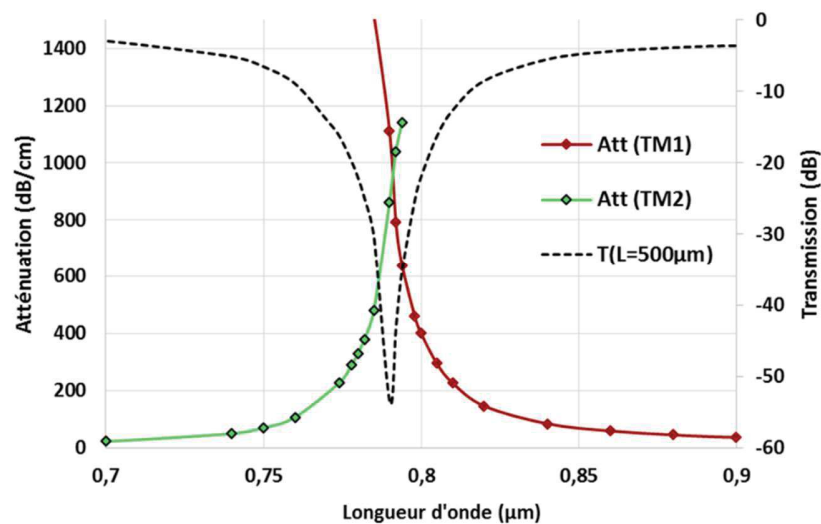


Figure 2.30 : Lien entre la transmission T et les atténuations des modes TM_1 et TM_2

Dans la plupart des cas, il sera donc possible de connaître la position de la résonance en regardant simplement l'atténuation des modes TM_1 et TM_2 .

Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration dans l'analyte est calculée en fonction de la longueur d'onde en utilisant l'expression 2.19 pour les modes hybrides TM_1 et TM_2 . La figure ci-dessous présente les valeurs de la profondeur de pénétration P pour TM_1 et TM_2 ainsi que la valeur de P pour le mode plasmonique unique utilisé lors de la technique de l'accord de phase.

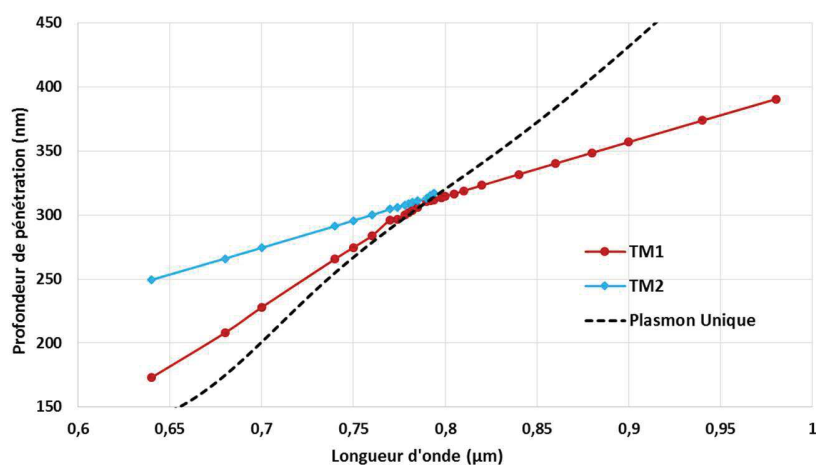


Figure 2.31 : Profondeur de pénétration en fonction de la longueur d'onde, pour les modes hybrides TM_1 , TM_2 et pour le mode plasmonique unique

Les valeurs des profondeurs de pénétration autour de la longueur de résonance sont situées entre 300 nm pour le mode TM_1 à 780 nm et 318 nm pour le mode TM_2 à $\lambda = 795$ nm. Ces valeurs sont comparables à celle du mode plasmonique unique utilisé dans le cadre de l'accord de phase présenté à la figure 2.19, d'une valeur de 300 nm.

2.5.3 Bilan

L'étude modale donne un grand nombre d'informations sur les modes hybrides et permet de valider la valeur de la longueur d'onde de résonance trouvée par l'accord de phase. Le calcul de la transmission et du couplage de la puissance injectée sur les modes permet de comprendre le rôle des différents modes hybrides et donne une explication plus complète de la formation de la résonance. L'information supplémentaire apportée par rapport à l'étude par l'accord de phase correspond à la longueur de la zone de détection, grâce au calcul de la transmission. Cependant ce calcul repose sur une approximation importante : il néglige la présence de tout mode rayonné dans la structure. Un second programme est conçu prenant en compte les dix premiers modes (dans l'ordre des indices effectifs décroissants) donnés par l'étude modale de AFMM. Le résultat du calcul de la transmission pour une longueur de métal de 1000 μm et une épaisseur de 50 nm est présenté à la figure 2.32, superposé au résultat de la figure 2.28 pour la même longueur d'or.

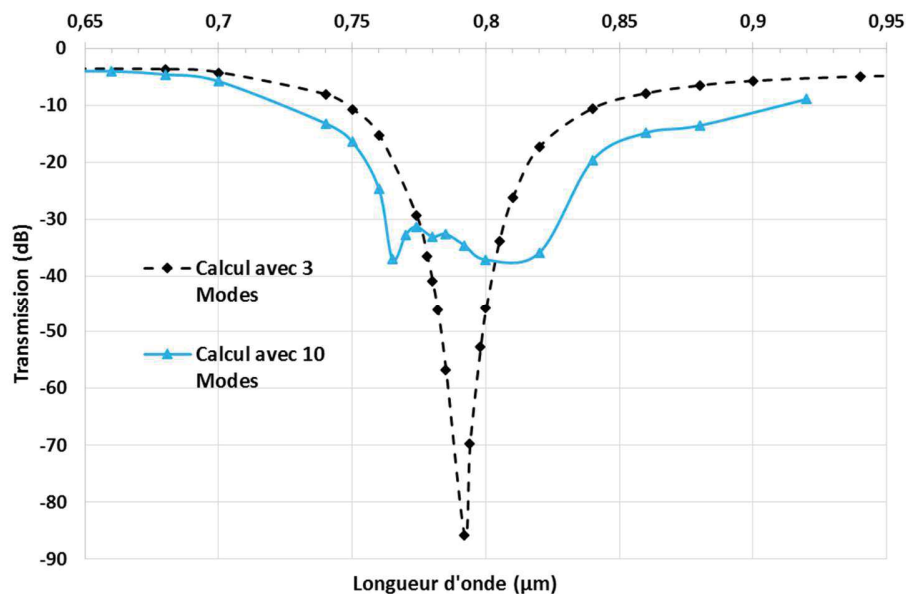


Figure 2.32 : Comparaison des transmissions calculées avec la prise en compte de 3 modes et 10 modes pour la structure dimensionnée

La résonance obtenue avec le calcul prenant en compte les modes rayonnés est plus large et beaucoup moins profonde que celle obtenue en négligeant ces modes. Deux conclusions importantes découlent de ce résultat. La première est que les modes rayonnés ont un rôle important qu'il n'est pas possible de négliger pour le dimensionnement de la longueur de métal. La seconde est qu'une longueur d'or autour de 1 mm permettra d'avoir une résonance suffisamment profonde pour être exploitée expérimentalement par un analyseur de spectre standard. La dynamique de 40 dB de la résonance, associée aux probables 20 dB de pertes dues au montage sur banc optique seront en effet tout à fait adaptés à un analyseur de spectre de dynamique d'en moyenne 70 dB.

Les simulations suivantes permettront de confirmer ces deux conclusions.

2.6 Étude de la propagation et dimensionnement de la couche de métal

L'étude de la propagation a pour premier objectif de confirmer et affiner le dimensionnement des paramètres de la zone métallisée (zone de détection), soit l'épaisseur de métal e et la longueur

de métal L. Cette étape permettra également de caractériser la résonance en termes de profondeur et de largeur. Le second objectif est de valider les décisions qui ont été basées sur l'étude par accord de phase et sur l'étude modale. En effet les simulations de propagation sont celles qui utilisent le moins d'approximations. L'étude est divisée en plusieurs parties. La première partie décrit plus précisément les différents outils de simulations utilisés pour obtenir la transmission. La dernière partie décrit les résultats de simulations pour la structure étudiée et le dimensionnement qui en découle. Une conclusion est faite sur les différentes modélisations et outils de simulation.

2.6.1 Logiciels et paramètres de simulation pour la propagation

Les simulations de propagation ont été réalisées à l'aide de deux logiciels. Le logiciel AFMM et le logiciel commercial FIMMPROP de Photon Design. Les deux se basent sur la méthode de « l'eigenmode expansion », détaillée dans la partie 2.4. La différence essentielle entre les deux techniques est que l'un travaille dans le domaine de Fourier (AFMM) et pas l'autre (FIMMPROP). Au début du projet le logiciel FIMMPROP ne disposait pas de la possibilité d'utiliser une cartographie d'indice fournie par l'utilisateur, c'est pourquoi AFMM a été préféré. Depuis quelques temps il est possible d'utiliser les fichiers de profils d'indice dans Photon Design avec des scripts Matlab. Les résultats de simulation des deux logiciels ont donc pu être comparés.

Le logiciel AFMM calcule les matrices de transfert contenant les coefficients de couplages aux interfaces $1 \leftrightarrow 2$ et $2 \leftrightarrow 3$ pour un grand nombre de modes Ψ_m , correspondant au nombre d'harmoniques choisi. Des PML (Perfectly Matched Layers) sont utilisées pour réduire l'influence des modes réfléchis sur les bords de la fenêtre de simulation. Le mode fondamental est choisi comme mode d'excitation pour la structure. En sortie (point z_m sur l'axe z dans la figure 2.33), la puissance est obtenue en calculant l'intégrale du vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ sur la fenêtre de calcul xy , comme le montre la figure 2.33 .

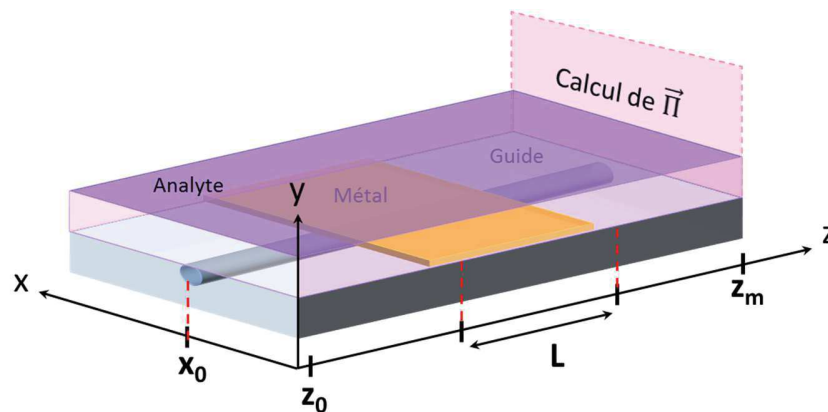


Figure 2.33 : Schéma et paramètres de la structure simulée par la propagation AFMM

En sortie du logiciel sont données les puissances au niveau des valeurs de z choisies, ici l'entrée en z_0 et la sortie en z_m , et ce pour une longueur d'onde fixée. Il est alors possible de calculer la transmission totale en dB en répétant la propagation pour plusieurs longueurs d'onde. Les modes sont considérés orthogonaux.

Le logiciel FIMMPROP de Photon Design ne passe pas par les séries de Fourier. Il utilise la méthode des éléments finis pour discrétiser l'espace. Il faut choisir le nombre de modes à calculer, variant de 40 à 80 modes pour les simulations actuelles. Il est possible de directement simuler les profils confinés en 2D de guide fait par échange d'ions avec un script Matlab.

2.6.2 Étude de la résonance et design de la couche d'or

Dimensionnement avec la propagation 2D

Les premières simulations sont faites avec AFMM en 2D, c'est-à-dire pour l'équivalent d'une coupe de la structure de la figure 2.33 selon le plan $x = x_0$. Le guide utilisé est alors un guide plan, dont la dispersion est identique à celle du guide échangé en 2D. Il suffit pour cela de déterminer l'indice de cœur et l'épaisseur du guide plan pour lesquelles l'indice effectif du mode guidé est le même que celui du guide échangé à plusieurs longueurs d'onde. Cette technique permet d'abaisser le nombre d'harmoniques en x à 1 et de prendre plus d'harmoniques en y afin d'avoir un résultat le plus précis possible. Pour comparaison les simulations 2D (propagation

d'un guide plan, confiné selon y) sont réalisés avec 1x3001 harmoniques tandis que les propagations 3D (propagation d'un guide échangé, confiné selon x et y) le sont avec 11x501 harmoniques. La figure suivante présente la structure étudiée.

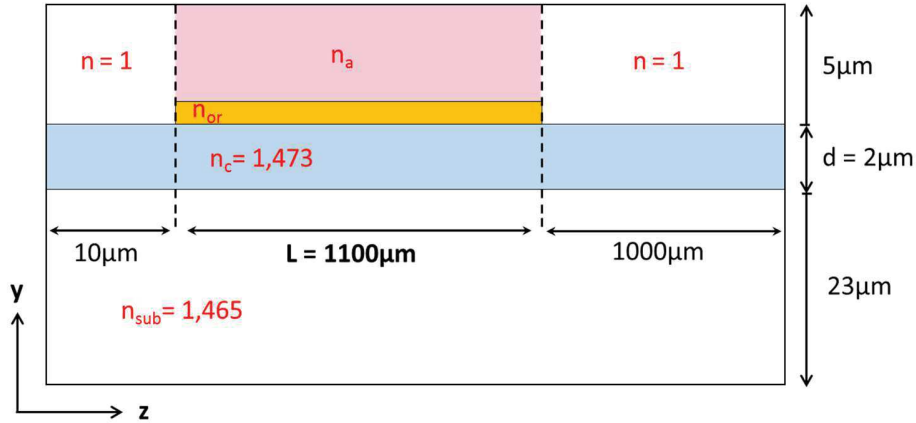


Figure 2.34 : Dimensions de la structure en entrée du logiciel AFMM pour la simulation de propagation

Le guide diffusé pendant 30 min à travers une ouverture de $0,8 \mu\text{m}$ présente le profil d'un guide plan équivalent d'épaisseur $2 \mu\text{m}$ et d'indice de cœur $1,473$. La longueur d'or est prise de l'ordre de 1 mm , suivant ainsi le résultat obtenu lors du calcul semi-analytique de la transmission dans l'étude modale. La valeur est fixée plus précisément à $1,1 \text{ mm}$ car elle correspond simplement à la valeur du masque fabriqué expérimentalement. Les PML sont prises de $1 \mu\text{m}$ selon les axes x et y (si elles sont plus grandes elles perturbent le résultat). La longueur de la zone de collection est fixée à $1000 \mu\text{m}$ afin de filtrer les modes réfléchis. Le calcul du vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ est fait pour $z_0 = 5 \mu\text{m}$ et $z_m = 2100 \mu\text{m}$. La durée de la simulation est d'environ 12h avec une machine à 8 cœurs dédoublés. La figure 2.35 montre le résultat de simulation de propagation AFMM pour la même structure que les figures 2.23 à 2.29 et pour deux valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte $n_a = 1,41$ et $n_a = 1,42$. L'épaisseur d'or est toujours fixée pour l'instant à la valeur par défaut de 50 nm .

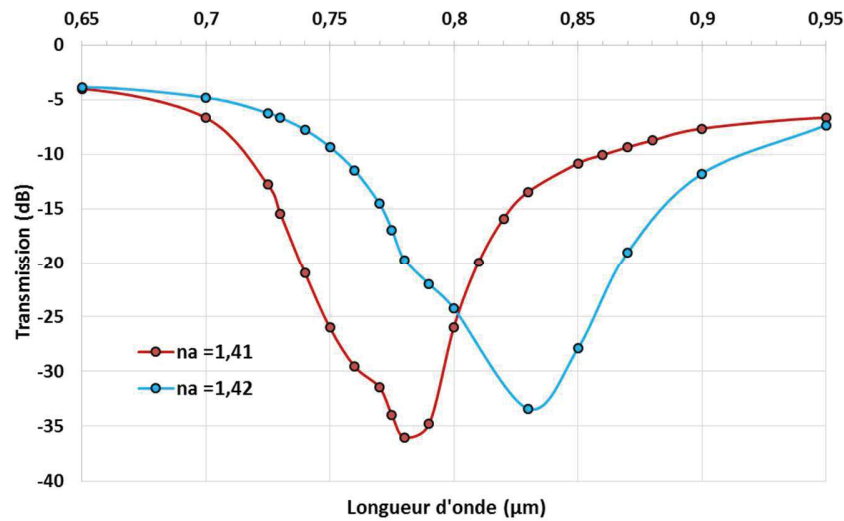


Figure 2.35 : Résonances pour la structure dimensionnée ($t = 30$ nm, $W = 0,8$ μm, $e = 50$ nm, $L = 1100$ μm) et pour deux valeurs différentes de n_a

Les résonances sont situées autour de 780 nm pour $n_a = 1,41$ et 830 nm pour $n_a = 1,42$. Leur profondeur est d'environ -35 dB, valeur adaptée à la dynamique des spectromètres compacts standards. La largeur de la résonance peut être décrite de différentes manières. Ici elle sera exprimée comme la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM). Dans ce cas les largeurs de résonance atteignent 80 nm pour $n_a = 1,41$ et 100 nm pour $n_a = 1,42$. Il existe dans les deux cas des pertes d'environ 5 dB, présentes quelle que soit la longueur d'onde, probablement dues à l'absorption du métal et aux pertes par couplage aux interfaces entre les sections.

Dimensionnement avec la propagation 3D

La simulation FIMMPROP est une propagation 3D, elle permet donc de se baser sur un guide diffusé en 2D à la place du guide plan à saut d'indice utilisé par AFMM. Il est possible de faire une simulation AFMM avec un profil diffusé, cependant la durée de simulation est très grande, ici il ne faut qu'environ 3 jours pour obtenir une courbe de transmission. Le calcul utilise les mêmes valeurs d'indices et les mêmes dispersions avec la longueur d'onde qu'AFMM. La fenêtre de calcul dans le cas présent est de 10 μm dans la direction x et de 20 μm dans la direction y. La zone d'injection fait 10 μm et la zone de collection fait 100 μm. 65 modes sont calculés dans chaque sections de la structure. La figure suivante présente la superposition des résultats

obtenus avec AFMM et FIMMPROP pour la structure dimensionnée et une épaisseur de métal de 65 nm.

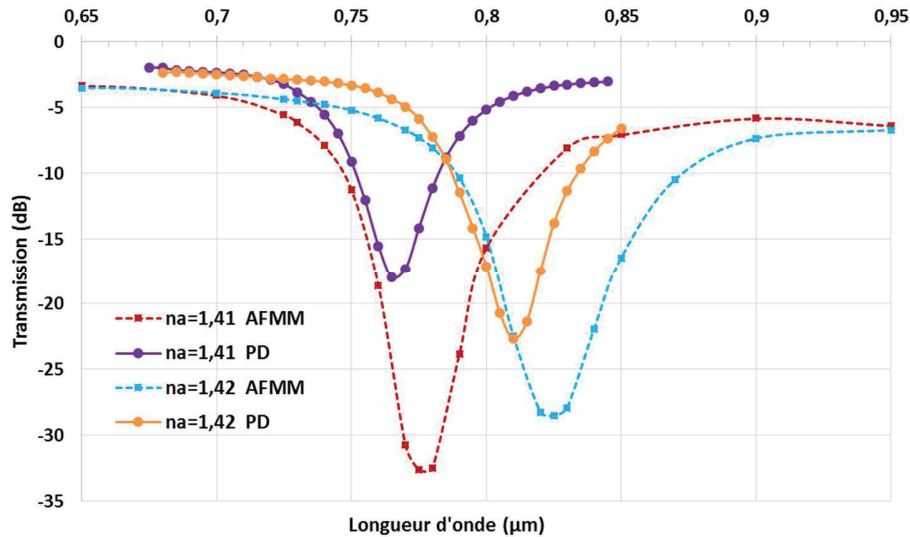


Figure 2.36 : Comparaison des résultats de simulation de propagation pour les logiciels AFMM et Photon Design pour la structure simulée et $e = 65$ nm

Les positions des résonances calculées avec FIMMPROP sont décalées de 10 nm pour $n_a = 1,41$ et de 15 nm pour $n_a = 1,42$ vers les plus faibles longueurs d'onde. Les résonances sont également plus étroites et possèdent une dynamique moins importante. Ces deux dernières différences montrent l'importance de la prise en compte du confinement latéral du guide. En effet, la surface du guide en contact avec le métal, source des pertes, est moins importante si le guide est confiné dans les deux directions. Ceci implique des pertes surestimées dans le cas d'AFMM et confirme le fait que la résonance soit moins profonde et que les pertes moyennes (quelle que soit la longueur d'onde) soient moins élevées dans le cas de FIMMPROP : autour de 2 dB contre 5 dB pour AFMM.

Les calculs de transmissions se feront donc dorénavant en 3D avec le logiciel FIMMPROP de Photon Design.

Il ne reste plus qu'à affiner la valeur de l'épaisseur d'or. Celle-ci a été fixée jusqu'à présent à 50 nm pour ne pas faire varier tous les paramètres en même temps. Le logiciel FIMMPROP est utilisé pour comparer les résonances obtenues pour le dispositif dimensionné et différentes

valeurs de l'épaisseur d'or. La figure suivante propose les résultats pour une couche de métal entre 15 nm et 65 nm d'épaisseur.

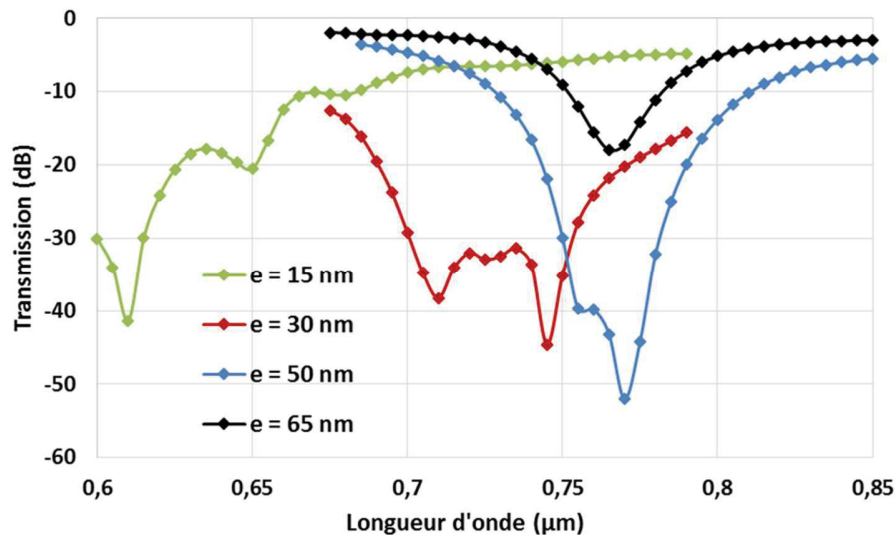


Figure 2.37 : Résonances obtenues pour le dispositif dimensionné et quatre épaisseurs d'or différentes. Les courbes de la figure montrent que plus l'épaisseur d'or diminue, plus la position de la résonance s'éloigne de celle prévue par le modèle approché basé sur les interactions faibles. La technique de l'accord de phase qui lui est associée donne en effet une résonance placée à 792 nm. Plus la couche de métal est fine, plus les interactions sont donc fortes. De plus, il est intéressant de noter que la forme de la résonance devient de moins en moins définie à mesure que l'or s'affine, probablement due à des interactions plus complexes entre les modes que celles expliquées dans l'étude modale. Afin de rester dans une structure compréhensible avec les outils de l'étude modale et exploitable avec le modèle des interactions faibles, l'épaisseur de 65 nm est retenue pour la couche de métal.

2.7 Conclusions sur l'étude du dispositif sur BF33

Conclusion sur la démarche de dimensionnement

La démarche de dimensionnement a consisté à utiliser dans un premier temps les techniques et calculs les plus simples afin d'avoir une valeur approchée des paramètres de la structure, et de

passer progressivement vers des techniques plus rigoureuses afin de confirmer les résultats et compléter l'étude. Le dispositif a été ainsi étudié à l'aide de trois méthodes différentes. La première correspond à la technique de l'accord de phase, la seconde à l'étude modale et la dernière à l'étude de la propagation. Le tableau suivant résume les caractéristiques de la résonance trouvées pour ces différentes méthodes, et ce pour le guide sélectionné avec les deux épaisseurs d'or étudiées.

Techniques de simulation		Position de la résonance $n_a=1,41$ (nm)	Largeur de la résonance $n_a=1,41$ (nm)	Transmission minimum $n_a=1,41$ (dB)	Sensibilité $n_a=1,41-1,42$ (nm/RIU)
Accord de phase	<i>(Quelle que soit e)</i>	792	-	-	6300
Étude modale	Atténuation des modes <i>e = 50 nm</i>	790	-	-	6300
	Calcul de la transmission <i>e = 50 nm</i>	790	18	-87	6200
Étude de Propagation	2D AFMM <i>e = 50 nm</i>	780	80	-36	5000
	2D AFMM <i>e = 65 nm</i>	775	43	-32	5000
	3D Photon Design <i>e = 65 nm</i>	765	35	-18	4500

Tableau 2-1 : Résumé des principaux paramètres de la résonance, issus des différentes méthodes de simulation, pour la structure dimensionnée

Les valeurs fournies par la méthode de l'accord de phase ne correspondent à aucune valeur d'épaisseur d'or puisque la structure totale n'est pas prise en compte. Cependant elles sont proches des valeurs obtenues par les autres techniques de simulation. La plupart des grandeurs du dispositif peuvent donc être déterminée grâce à la technique de l'accord de phase : le choix du substrat, du métal et les dimensions du guide optique. La position de la résonance ainsi que la sensibilité du transducteur et la profondeur de pénétration du/des modes dans l'analyte peuvent alors être estimés. Il est important de noter toutefois que cette technique de dimensionnement a des limites. En effet elle ne peut s'appliquer à n'importe quelle structure plasmonique. La structure visée ici ne doit tout d'abord pas utiliser des guides dont le Δn

(différence d'indice entre le cœur et le substrat) est trop grand. Si c'est le cas, les constantes de couplage deviennent trop fortes et le couplage entre le guide et le plasmon n'est pas correctement représenté par l'accord de phase. Il en va de même pour des épaisseurs de métal faible. Des simulations pour une épaisseur entre 15 nm et 30 nm montrent que la position de la résonance est éloignée de celle proposée par l'accord de phase. Il en va de même pour des épaisseurs de métal faible. Les simulations pour une épaisseur entre 15 nm et 40 nm ont montré que la position de la résonance est éloignée de celle proposée par l'accord de phase. Cette technique de dimensionnement est donc proposée pour les utilisateurs qui travaillent avec des guides sur verre à faible Δn , des épaisseurs de métal importantes et qui recherchent un système flexible avec de larges tolérances sur ses paramètres.

L'étude modale a permis de mieux comprendre le comportement du dispositif en apportant des informations sur les modes hybrides de la structure et sur leur rôle dans l'apparition de la résonance. Le calcul de la transmission basé sur les trois modes principaux a permis d'obtenir une première résonance. Le tableau 2-1 confirme le fait que cette étude n'est pas nécessaire pour le dimensionnement du dispositif. En effet, les caractéristiques de la résonance trouvées par l'étude modale sont très proches de celles obtenues par l'accord de phase, et la technique n'est pas assez rigoureuse pour donner une valeur de la transmission et donc de la longueur de métal pertinente. La prise en compte de modes supplémentaires semble améliorer la prédiction sur la longueur de l'or mais n'a pas été confirmée suffisamment de fois pour conclure de manière certaine.

Enfin l'étude de la propagation 3D a permis de confirmer la validité des grandeurs approchées pour cette structure, et de fixer la longueur de métal et d'ajuster son épaisseur. C'est la technique la plus rigoureuse et celle qui demande le plus de temps de simulation.

L'accord de phase est donc très utile pour déterminer dans un premier temps la position de la résonance et la sensibilité, afin d'évaluer le potentiel d'un dispositif et réduire les incertitudes pour la simulation de propagation. Cette dernière est ensuite utilisée pour confirmer les valeurs des paramètres et fixer les dimensions de la couche d'or. L'étude modale ne sera employée que s'il y a un intérêt à regarder le comportement des modes hybrides.

Bilan sur les caractéristiques théorique du dispositif

Le tableau suivant donne en rappel des dimensions et caractéristiques du dispositif sur BF33.

<i>Gamme d'indice de réfraction de l'analyte</i>	$1,33 < n_a < 1,42$
<i>Gamme de longueur d'onde</i>	600 nm – 1000 nm
<i>Substrat</i>	Verre BF33
<i>Guide</i>	Échange argent, $t = 30$ nm, $W = 0,8$ μm
<i>Couche de métal</i>	Or, $e = 65$ nm, $L = 1100$ μm
<i>Sensibilité</i>	5000 – 6000 nm/RIU pour $n_a=1,41$ -1,42
<i>Profondeur de pénétration</i>	300 nm pour $n_a=1,41$ et $\lambda = 790$ nm

Tableau 2-2 : Rappel des dimensions et caractéristiques du dispositif sur BF33

Le système est fourni avec des valeurs moyennes, correspondant à un point de fonctionnement pour $n_a=1,41$, valeur où la sensibilité est maximale. Étant donné que ce dispositif n'est pas dédié à une étude biologique en particulier, l'utilisateur pourra se baser sur la technique de l'accord de phase pour choisir un guide plus adapté à la gamme d'indice d'analyte étudié, et pour connaître une valeur approchée de la sensibilité ainsi que de la profondeur de pénétration dans l'analyte. Idéalement, l'utilisateur devra faire une simulation de propagation pour ajuster la longueur de métal afin de maximiser la dynamique de la résonance (différence entre la transmission minimale et maximale) et l'adapter à celle de son analyseur de spectre. Cependant le dispositif a été conçu pour que toutes les résonances pour n_a compris entre 1,33 et 1,42 soit exploitables pour $L = 1100$ μm .

Conclusion

Ce chapitre a permis dans un premier temps d'étudier les deux principales technologies à l'origine du capteur. Les modes guidés en optique intégrée ainsi que les modes plasmonique ont été ainsi présentés. Dans un second temps, l'étude modale et l'étude propagative du dispositif ont permis de comprendre que la zone de détection contient différents modes hybrides dont l'excitation donne lieu à une résonance pour une certaine longueur d'onde. Ce n'est donc pas

un seul mode plasmonique qui entre en jeu, comme c'est le cas dans une structure sur prisme, mais trois modes, dont le comportement et l'excitation évoluent avec la longueur d'onde. La technique de l'accord de phase a été retenue pour dimensionner la plupart des paramètres du transducteur et a révélé son utilité pour connaître la zone de sensibilité maximale du dispositif. Des simulations de propagation ont été également menées afin de connaître la longueur de métal (or) et affiner les valeurs des paramètres déjà fixées. Il est toutefois important de noter que seuls les résultats des expériences, présentés au chapitre suivant, permettront de valider cette démarche.

3 FABRICATION ET CARACTÉRISATION

Ce chapitre présente la fabrication et la caractérisation du dispositif dimensionné dans le chapitre précédent. Il est composé de trois parties principales. La première d'entre elles décrit les différentes étapes du procédé de fabrication du dispositif. À cette occasion, la technique d'enterrage sélectif du guide, dont les avantages seront détaillés, est présentée. Deux dispositifs sont fabriqués : l'un basé sur des guides de surface, et l'autre basé sur des guides enterrés sélectivement. La seconde partie du chapitre est constituée de la description des bancs de caractérisation et des protocoles de test, des résultats de la caractérisation des deux dispositifs à une zone de détection et de la comparaison des résultats aux simulations du chapitre précédent. Enfin, la dernière partie conclut sur les forces et faiblesses des dispositifs, ainsi que sur la validité de la démarche de simulation.

3.1 Fabrication

Cette partie décrit en détails les différentes étapes de fabrication du dispositif dimensionné dans le chapitre précédent. Deux types de guides sont fabriqués. Le premier type correspond à un guide de surface comme présenté dans l'étape de dimensionnement. La fabrication de ces guides permet de valider les modèles théoriques ainsi que la technologie utilisée. Le second type de guide fabriqué par la suite correspond à des guides enterrés localement dans le volume du verre. Cette caractéristique supplémentaire permet d'apporter des avantages importants au dispositif et seront présentés dans cette partie.

3.1.1 Réalisation des guides

Création des guides de surface

Le verre Borofloat 3.3 proposé par SCHOTT est un verre de grande distribution qui a montré ses qualités dans la microfluidique et les microsystèmes depuis plusieurs années [89] [90] [91]. Il est constitué à 81% de SiO_2 , 13% de B_2O_3 , 4% de $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ et 2% de Al_2O_3 . Le BF33 étant

un verre flotté, les étapes de fabrication sont faites sur la face qui n'a pas été en contact avec l'étain. La figure suivante montre les étapes de fabrication des guides optiques.

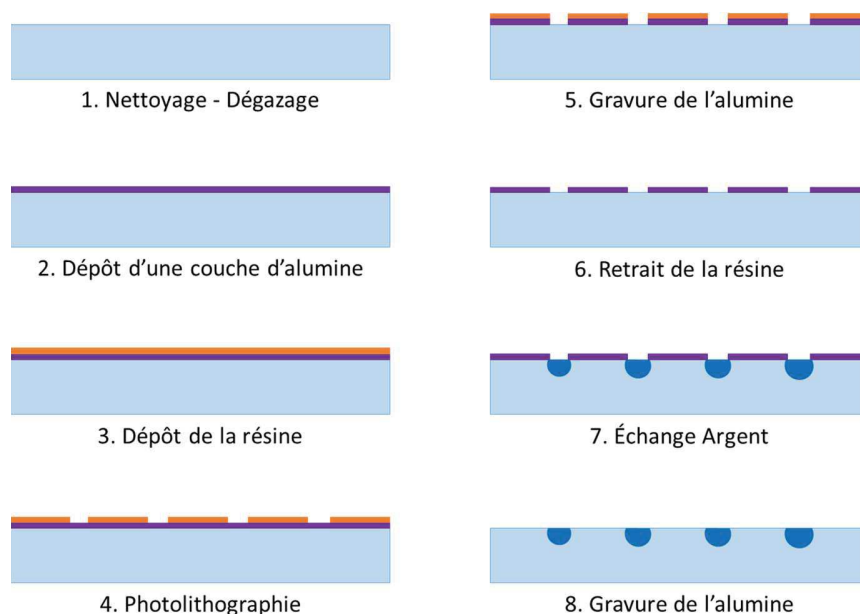


Figure 3.1 : Étapes de fabrication du guide optique en salle blanche

Le verre est nettoyé grâce à une solution de détergent TFD4 (société Franklab), et ensuite mis à dégazer pendant au moins 24h dans une étuve sous vide à 200°C. Le but est de faire disparaître toutes les éventuelles molécules d'eau du verre, afin d'éviter la précipitation de l'argent une fois le guide échangé. Une couche d'alumine de 40 nm est déposée par pulvérisation cathodique à 200°C, et gravée afin de créer le masque pour l'échange d'ions. Celui-ci est constitué de nombreux guides droits, d'ouverture de fenêtre allant de 0,5 μm à 10 μm par pas de 0,5 μm , auxquels s'ajoutent des ouvertures de 0,6 μm , 0,7 μm et 0,8 μm . Le masque contient également plusieurs jonctions Y d'ouverture 2 μm . L'échange d'ions se fait en salle propre dans un four. Les caractéristiques du verre pour l'échange ont été déterminés par Elsa Jardinier au cours de son doctorat [92]. L'échantillon avec son masque d'alumine est plongé dans un bain de sels contenant les ions argent. Celui-ci est composé de sels de nitrate d'argent et de nitrate de sodium. Le rapport entre les quantités des deux sels est basé sur les équations présentées au chapitre 2. Celles-ci permettent d'obtenir le lien entre la concentration normalisée en ions argent à la surface du verre et la fraction molaire de ces ions dans le sel. Pour l'échange argent dans le

Borofloat la fraction molaire est de 80%. Le bain est monté à une température suffisante pour faire fondre les sels ($T_{\text{fusion}}(\text{NaNO}_3) = 308^\circ\text{C}$ et $T_{\text{fusion}}(\text{AgNO}_3) = 212^\circ\text{C}$) mais en dessous de la température de transition vitreuse du BF33 (525°C) et des températures d'ébullition du nitrate de sodium (380°C) et du nitrate d'argent (444°C). Après une étape de thermalisation, l'échantillon est plongé dans les sels pendant la durée fixée lors du dimensionnement. Le taux d'humidité et la température de la salle sont relevés. Si l'humidité est trop importante il est préférable de reporter l'échange afin de réduire au maximum les risques de précipitation de l'argent. Deux échantillons sont créés à chaque fois qu'un échange est fait.

Enterrage sélectif

Il est possible d'enterrer sélectivement dans le substrat la partie des guides en dehors de la zone de détection, comme le montre la figure 3.2. En effet, l'équation 2.11 du chapitre 2 montre qu'il est possible d'influencer la répartition de la concentration en ions argent dans le verre en appliquant un champ extérieur \vec{E}_{ext} . Il suffit alors de faire varier la valeur du champ le long de la direction de propagation pour obtenir un guide enterré à différentes profondeurs [93].

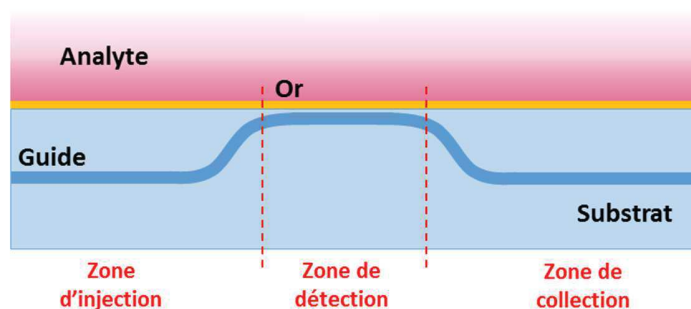


Figure 3.2 : Schéma d'un guide enterré sélectivement le long de la direction de propagation

L'enterrage sélectif du guide possède deux avantages principaux pour le dispositif actuel. Il permet tout d'abord de se soustraire de l'influence de l'analyte sur la forme et l'indice effectif du mode guidé en choisissant une profondeur d'enterrage suffisamment importante [94]. Il permet ensuite de libérer une partie de la surface, disponible alors pour combiner à terme le dispositif SPR avec d'autres techniques de détection. Un dernier avantage de l'enterrage sélectif

est que celui-ci enlève l'étape technologique de la gravure du métal, étant donné que la longueur d'interaction est déjà fixée par la partie du guide qui revient en surface.

L'enterrage est réalisé grâce à un champ électrique appliqué entre les deux faces de la plaquette de verre contenant les guides échangés. L'échantillon est plongé dans un bain contenant du nitrate de sodium afin de régénérer les ions de la matrice d'origine, au fur et à mesure que les ions argent migrent vers l'intérieur du verre. La figure suivante montre un schéma de principe du processus d'enterrage.

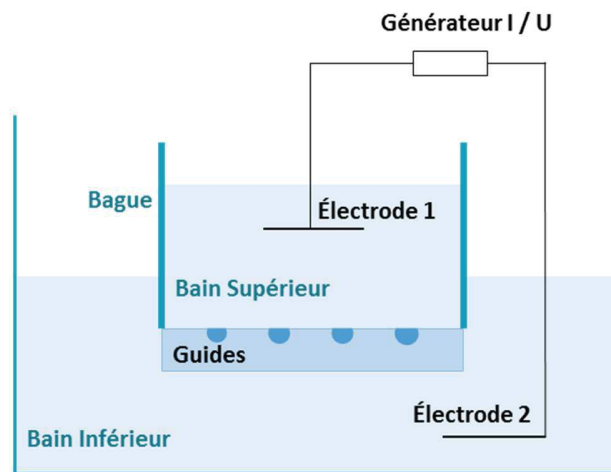


Figure 3.3 : Schéma du procédé d'enterrage.

L'échantillon est maintenu par vide à une bague en pyrex contenant le bain supérieur, et plongée dans le bain inférieur. Les deux bains possèdent la même composition : un mélange de NaNO_3 et KNO_3 . Le nitrate de potassium est ajouté afin d'abaisser la température de fusion du nitrate de sodium et ainsi favoriser le processus de migration dû au champ externe par rapport à la diffusion thermique. Malgré cette précaution, la diffusion thermique opère tout de même et se traduit par un élargissement des cœurs des guides, ainsi qu'une diminution du Δn_{max} et donc du Δn du guide [94]. En bout de procédé, le guide obtenu possède un profil plus circulaire, élargi et avec un plus faible Δn_{max} . L'aspect sélectif de l'enterrage est obtenu en créant un écrantage local du champ en face arrière, à l'endroit où le guide doit rester en surface. Ce procédé permet une transition douce entre la partie du guide enterré dans les zones d'injection/collection, et celle qui est encore en surface dans la zone de détection, comme le montre la figure 3.2. Il est

important de noter que la présence de l'écran permet de se soustraire de l'influence du champ mais pas du processus de diffusion. Ainsi le guide de la zone de détection est également élargit et légèrement enterré, comme le montre l'image centrale de la figure suivante.

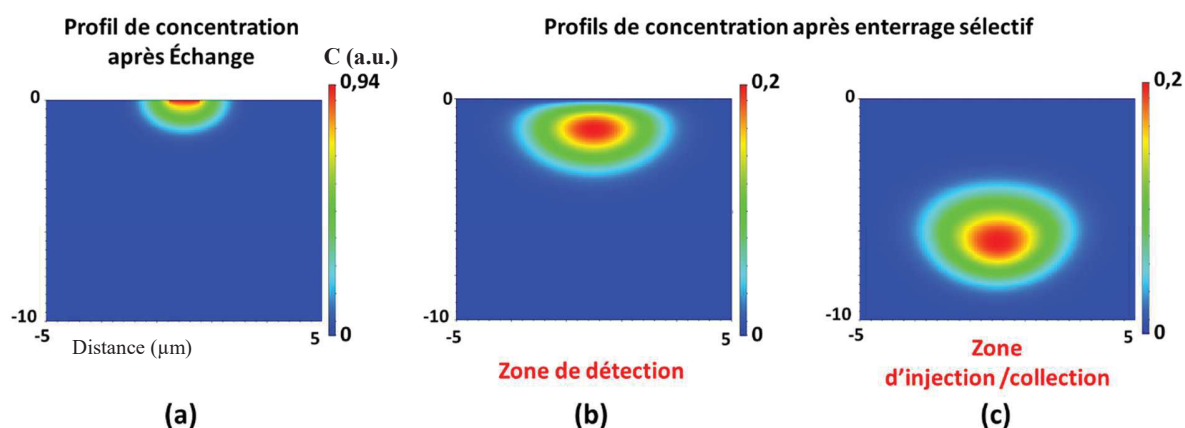


Figure 3.4 : Profils de concentration C simulés avant et après enterrage sélectif.

a) Création du cœur. b) Guide enterré thermiquement. c) Guide enterré sous champs

L'enterrage sélectif est un processus étudié et maîtrisé depuis plusieurs années dans le laboratoire de l'IMEP-LaHC. Un programme a été en effet développé afin de simuler l'enterrage du guide après son échange et de nombreux projets reposent sur le dimensionnement et la fabrication de guides enterrés sélectivement [95] [96]. Cependant, toutes les études théoriques et l'optimisation des procédés de fabrication ont été menées sur le verre spécialisé GO14. Il n'est actuellement pas possible de simuler l'enterrage dans le BF33 car la valeur du coefficient de Haven n'a pas encore été déterminée. Les profils présentés à la figure 3.4 sont tirés de simulations sur GO14 et sont présentés ici à titre d'exemple. Un procédé d'enterrage simple a toutefois déjà été mis au point par d'Armin Schimpf [97] et sera utilisé comme base de départ dans le cas présent.

3.1.2 Dépôt de la couche d'or

La figure suivante présente les étapes de fabrication de la couche d'or faite à Grenoble, dans le cas d'un guide de surface et dans le cas d'un guide enterré sélectivement.

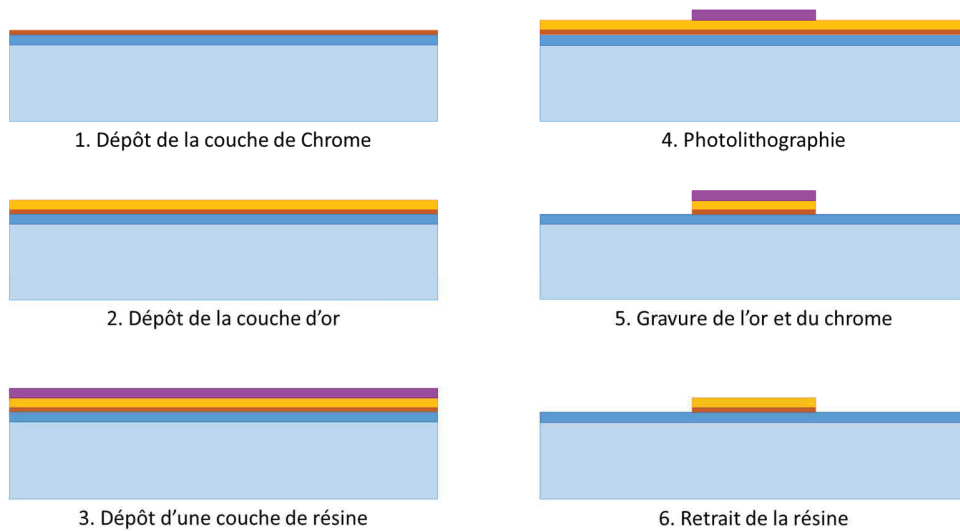


Figure 3.5 : Procédé de fabrication de la bande de métal dans le cas d'un guide de surface

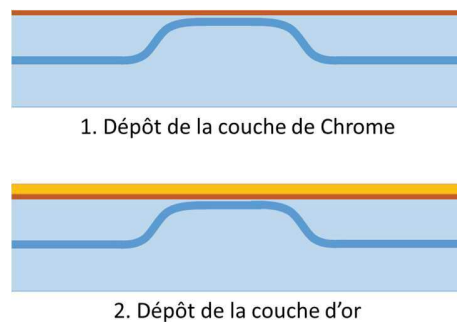


Figure 3.6 : Procédé de fabrication de la couche de métal pour un guide enterré sélectivement

Dans les deux procédés, la couche d'or nécessite une couche d'accroche de chrome de quelques nm afin d'améliorer son adhésion au verre [98]. Un bâti de pulvérisation multi-cibles est utilisé pour de ne pas casser le vide entre les dépôts. Afin d'éviter la rediffusion des guides de l'échantillon, les températures de travail sont maintenues en dessous de 180°C pour des procédés de quelques dizaines de minutes et en dessous de 120°C pour des procédés de plusieurs heures. Le chrome est déposé à une température de 180°C et une puissance de 250 W. La vitesse de déposition est de 2 nm/s. L'or est déposé à une vitesse de 1,5 nm/s à 100°C avec une puissance de 100 W. Dans les deux cas le vide obtenu dans l'enceinte est de 10^{-6} mbar, ou $7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Différents tests ont été menés afin d'abaisser la vitesse de dépôt de l'or au minimum. En effet le taux fixé au départ était de 3 nm/s, impliquant une durée de dépôt

d'environ 17 s pour une couche de 50 nm. Le principal paramètre à adapter a été la puissance étant donné que l'échantillon était déjà placé au plus loin de la cible. La vitesse de 15 Å/s a pu être atteinte en abaissant la puissance de moitié, correspondant alors à une durée de 35 s pour une couche de 50 nm. Ceci reste malgré tout très rapide et les erreurs de reproductibilité sur l'épaisseur de dépôt sont estimées entre 5 et 10 nm, pouvant ainsi décaler la position de la résonance de quelques nanomètres et modifier légèrement la sensibilité du dispositif. Le dépôt d'or a été examiné par microscopie à force atomique sur trois échantillons différents, un possédant une épaisseur de 65 nm et les deux autres une épaisseur de 50 nm. Sur chaque échantillon, l'or a été gravé chimiquement (Gold Etchant) pour pouvoir créer une marche.

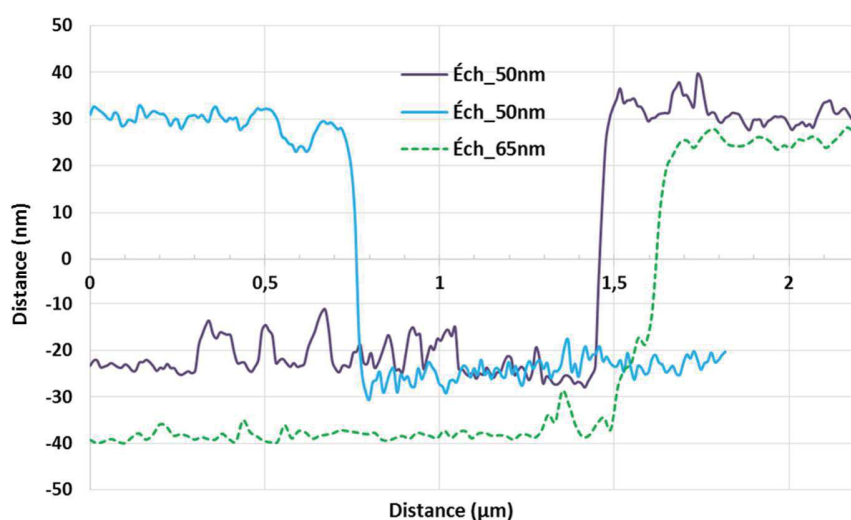


Figure 3.7 : Profil des couches d'or par AFM pour trois échantillons avec deux épaisseurs de métal différentes

Les valeurs moyennes correspondent aux épaisseurs voulues. La rugosité quadratique moyenne estimée par le logiciel de l'AFM est de 2,5 nm pour les échantillons de 50 nm d'or, et de 1,3 nm pour l'échantillon avec 65 nm.

Dans le cas du guide de surface, c'est la longueur de la bande d'or qui détermine la taille de la zone de détection. Il est donc nécessaire de passer par une étape de photolithographie après le dépôt de la couche de métal. Les masques utilisés sont des masques souples imprimés, commandés à la société SELBA.

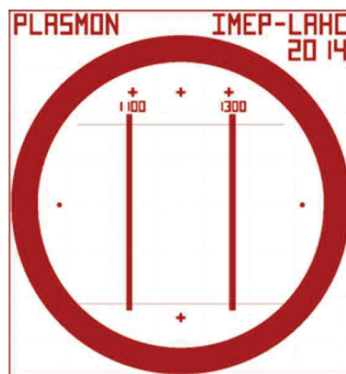


Figure 3.8 : Masque souple utilisé avec les guides de surface pour la fabrication de la bande d'or par photolithographie

L'or est ensuite gravé chimiquement et un nettoyage par plasma O_2 est ajouté à la fin du procédé pour se débarrasser des éventuels résidus de résine.

Dans le cas du guide enterré sélectivement, la longueur de la zone de détection est déjà délimitée, les étapes de photolithographie ne sont donc pas nécessaires.

3.1.3 Découpage et polissage

Une fois les guides créés et les métaux déposés, l'échantillon doit être découpé et poli. La découpe se fait à la scie diamant. Le grand nombre de guides disponibles permet, soit de garder l'intégralité de l'échantillon pour faire des tests statistiques, soit d'en découper une partie une fois que le guide d'intérêt a été isolé. La découpe se fait en face arrière car celle-ci crée des éclats importants au niveau de l'arrête de la plaquette. Le polissage optique des arrêtes se fait avec une série de disques abrasif dont les grains diamant varient de $45\ \mu m$ à $0,5\ \mu m$. Les arrêtes sont observées au microscope pour garantir un polissage de haute qualité. La figure suivante présente les deux machines utilisées.



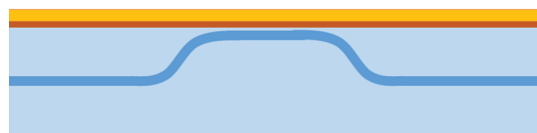
Figure 3.9 : Machines de découpe et de polissage des échantillons

3.1.4 Paramètres de fabrication des dispositifs

Deux échantillons sont fabriqués. Le premier est constitué d'un guide de surface et d'une bande d'or, le second d'un guide enterré sélectivement et d'une couche d'or. La figure suivante propose un schéma de ces deux dispositifs.



Éch.1 : Guide de surface et bande d'or



Éch.2 : Guide enterré sélectivement et
couche d'or

Figure 3.10 : Schéma non à l'échelle des deux dispositifs fabriqués sur BF33. Le premier basé sur un guide de surface (Éch.1) et le second basé sur un guide enterré sélectivement (Éch.2)

Paramètres du dispositif avec guide de surface (échantillon 1)

Les guides de surface sont fabriqués avec le masque décrit précédemment, et sont échangés à 353 °C pendant 30 min. Une couche de 5 nm de chrome est déposée sur le verre afin d'améliorer l'adhésion de l'or. Étant donné que l'échantillon 1 est basé sur les simulations faites dans le chapitre 2, la bande d'or fait 65 nm d'épaisseur et 1100 μm de longueur.

Paramètres du dispositif avec guide enterré sélectivement (échantillon 2)

Les guides sont tout d'abord échangés avec les mêmes paramètres que l'échantillon 1. L'enterrage des guides est réalisé à la suite de l'échange, selon le même procédé que celui développé par A. Schimpf : 1h40 à 260 °C avec une tension appliquée de 400 V. Ces paramètres correspondent à des guides enterrés à $(8,6 \pm 0,7) \mu\text{m}$ (mesure expérimentale menée par A. Schimpf). Le paramètre important pour obtenir la sélectivité de l'enterrage correspond à la taille de l'écran placé en face arrière. C'est en effet elle qui détermine la distance sur laquelle le guide est à la surface, autrement dit, la taille de la longueur d'interaction avec le métal. L'enterrage sélectif sur le BF33 n'ayant jamais été réalisé auparavant, la détermination de ce paramètre se base sur les résultats obtenus pour les guides sur GO14 [71]. La figure suivante représente l'évolution du potentiel en fonction de la distance dans un substrat de 4 cm de long et de 1 mm d'épaisseur, pour une zone écrantée comprise entre -0,5 cm et +0,5 cm.

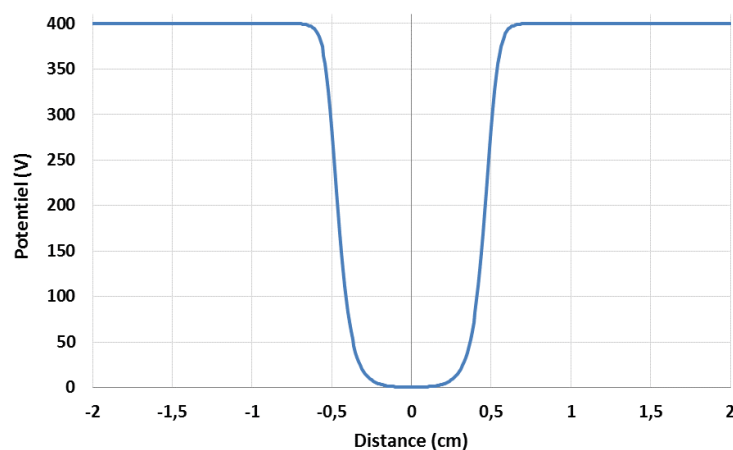


Figure 3.11 : Profil du potentiel en volts pour un enterrage sélectif dans le BF33 pour un écran de 1 cm

La taille d'une zone de transition entre le guide enterré et le guide en surface est estimée à environ 3 mm. La longueur de l'écran pour l'échantillon 2 est fixée à 1 cm. Ceci correspondra à une longueur d'interaction d'environ 4 mm. Cette valeur est choisie pour deux raisons : la première est que le guide étant enterré, sa distance avec le métal augmente, leur interaction est donc a priori affaiblie et il faudra une plus grande longueur de contact entre les deux pour avoir une dynamique identique à celle obtenue pour le guide de surface. La seconde raison vient d'un aspect plus pratique : il est facile de graver l'or si la longueur d'interaction s'avère trop longue, tandis qu'il est impossible de l'augmenter si la dynamique n'est pas suffisante. N'ayant pas de modèle pour le guide enterré, le choix est fait revenir à une valeur standard pour l'épaisseur de métal, fixée à 50 nm d'épaisseur.

Le tableau suivant résume les paramètres de fabrication de chaque échantillon.

Échantillon	Paramètres des guides	Épaisseur du métal	Longueur d'interaction
Échantillon 1	t = 30 min (guide de surface)	e (Cr) = 5 nm e (Au) = 65 nm	L = 1100 μ m
Échantillon 2	t = 30 min (guide enterré)	e (Cr) = 5 nm e (Au) = 50 nm	L ~ 4 mm

Tableau 3-1 : Résumé des paramètres de fabrication des échantillons 1 (guides de surface) et 2 (guides enterrés sélectivement)

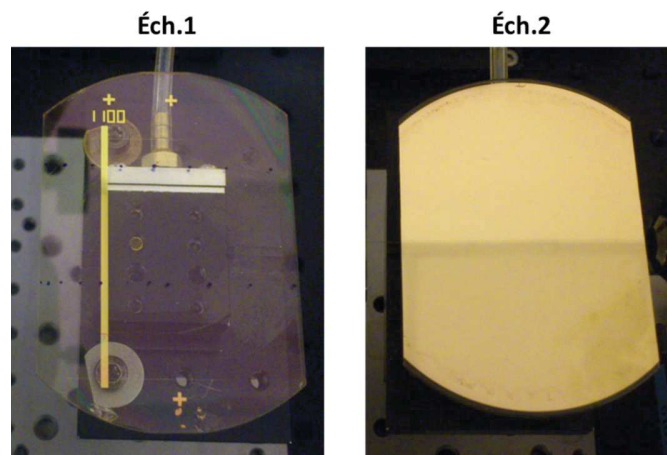


Figure 3.12 : Photo des deux dispositifs fabriqués.

Éch1 : Guides de surface. Éch2 : Guides enterrés sélectivement

3.2 Caractérisation des dispositifs

Trois bancs de caractérisation sont utilisés pour étudier les échantillons. Cette partie permettra de présenter ces différents bancs, de montrer les résultats de mesures pour les échantillons 1 et 2, puis de comparer les résultats expérimentaux avec les résultats théoriques.

3.2.1 Bancs de caractérisation

Banc de profil de mode pour la caractérisation des guides

Le premier banc de caractérisation est le banc de « champ proche ». Celui-ci permet de visualiser la sortie d'un guide optique dans lequel est injecté de la lumière. Plusieurs informations peuvent être alors obtenues, dont la modicité des guides, le profil d'intensité des modes guidés ainsi que l'efficacité de couplage entre la fibre optique et le guide au niveau de l'injection. Le banc est également utilisé pour simplement vérifier que l'échange a correctement marché. La figure suivante présente un schéma de ce banc de caractérisation.

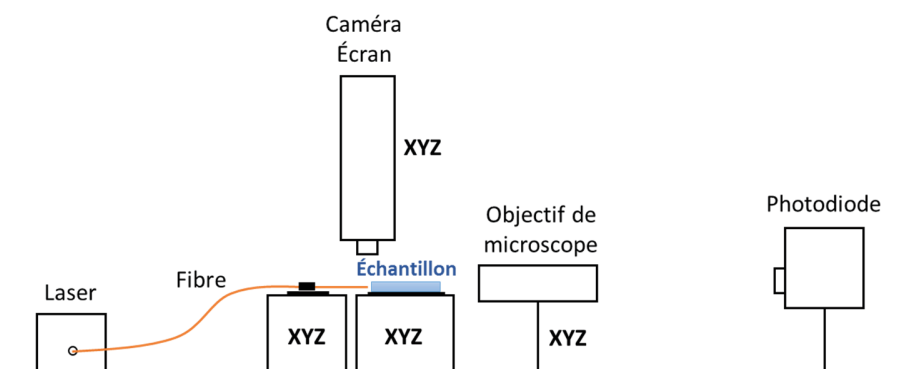


Figure 3.13 : Schéma du banc de caractérisation de profil de mode

La lumière est injectée par fibre dans les guides de l'échantillon grâce à deux platines de micro positionnement XYZ. L'échantillon est maintenu par vide et sa surface peut être visualisée avec la caméra qui se trouve au-dessus. Les guides en surface sont visibles à l'écran, ce qui aide grandement aux manipulations. La sortie du guide est imagée à travers un objectif de microscope sur la cellule d'une caméra et transmise à un logiciel de traitement du signal. Le travail se fait pour une longueur d'onde fixée et la fibre optique doit être monomode à cette longueur d'onde. L'objectif de microscope le plus souvent utilisé est un Melles Griot NIR de grossissement x20 et d'ouverture numérique 0,50, dont la résolution est suffisante pour la taille des modes étudiés. Deux caméras sont disponibles, l'une en silicium, active dans le visible et l'autre en arséniure de gallium indium (InGaAs) sensible dans le proche infrarouge.

La démarche consiste à imager dans un premier temps une jonction Y dont les branches sont espacées de 25 μm , afin d'étalonner l'image observée dans le logiciel. La lumière est ensuite injectée dans les guides. Il suffit alors de bouger légèrement la position de la fibre en entrée du guide verticalement ou horizontalement pour voir la forme du mode changer si le guide n'est pas monomode. Le logiciel permet également d'enregistrer les profils de champ pour un calcul de la taille des modes et des pertes de couplage.

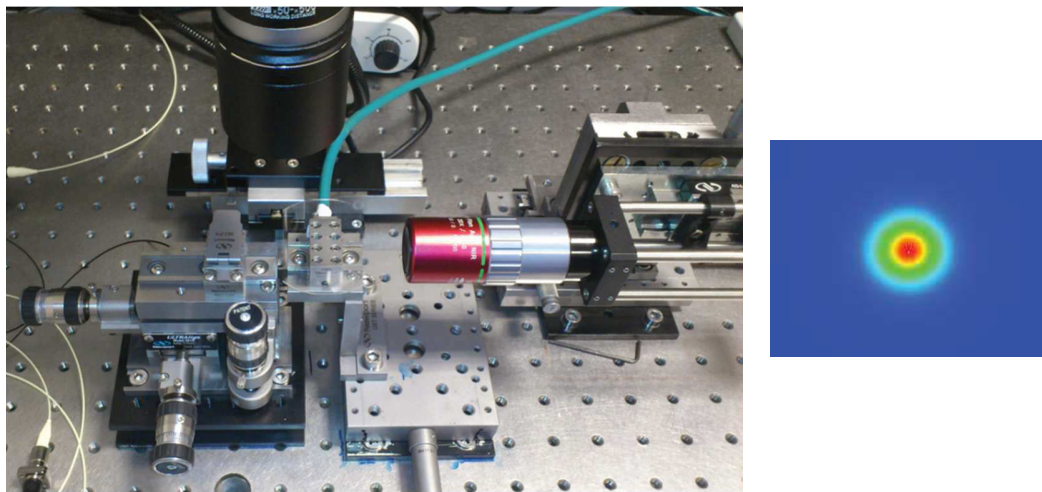


Figure 3.14 : Photo du banc de profil de mode (gauche) et de la répartition de puissance obtenue pour un mode guidé (droite)

Banc de Champ Proche pour la profondeur d'enterrage

Le banc de champ proche peut également permettre de mesurer la profondeur d'enterrage des guides. Le but est de créer des interférences entre la lumière issue du guide et celle issue d'une fibre placée au niveau de la surface du verre en sortie du guide. Des franges d'interférences vont apparaître au-dessus de la surface du verre, permettant ainsi de la situer. La présence du mode guidé permet alors de déterminer la distance du centre du mode à la surface.

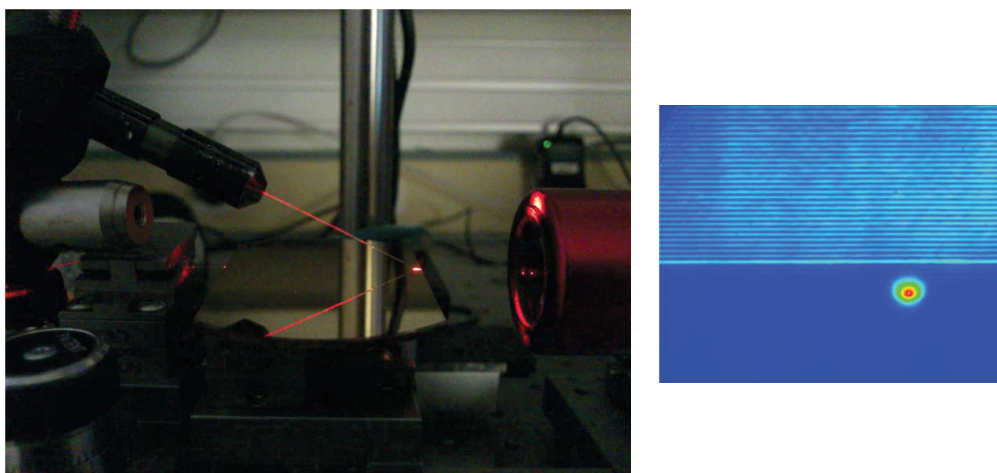


Figure 3.15 : Photo du banc pour déterminer la profondeur d'enterrage et exemple de profil de puissance obtenue pour un guide enterré

Banc de Pertes

Le banc de pertes, comme son nom l'indique, permet de quantifier les différentes pertes de puissances rencontrées lors de la caractérisation des échantillons. Quel que soit l'échantillon étudié, il existe des pertes de couplage et des pertes de propagation. Les pertes de couplage sont observées au niveau des liaisons entre la fibre et le guide. Elles correspondent aux pertes par réflexions de Fresnel liées à la discontinuité d'indice de réfraction au passage entre la fibre et le guide, et aux pertes dues à la différence de forme entre le mode guidé de la fibre et celui du guide. Les pertes de propagation correspondent à la dissipation de la puissance tout au long du guide, due à l'absorption du matériau et aux éventuels défauts du guide d'onde. Les mesures sont faites pour une longueur d'onde fixée. La figure suivante présente le banc de pertes.

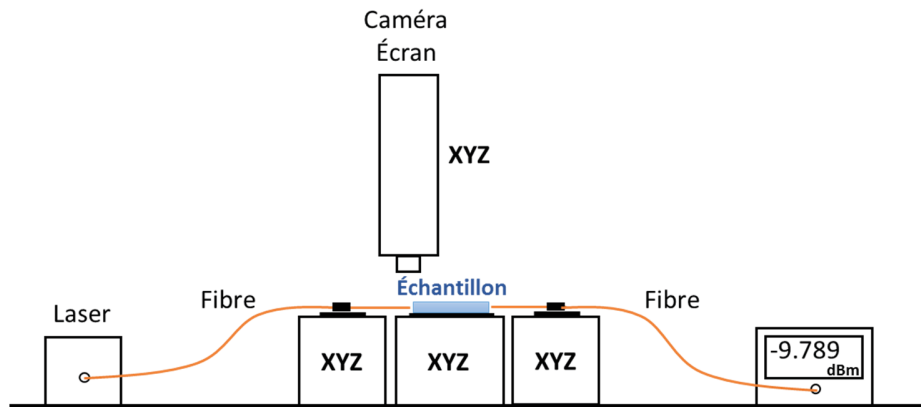


Figure 3.16 : Schéma du montage pour les mesures de pertes

L'injection et la collection de la lumière sont faites par une fibre de part et d'autre du guide. Le signal est récupéré par un puissance mètre. Les pertes totales, dites pertes d'insertion, peuvent s'exprimer ainsi :

$$P_{tot}(dB) = 2P_c + \alpha L \quad \text{Equ. 3.1}$$

Avec P_c les pertes de couplage, $2P_c$ représentant les pertes à l'entrée et à la sortie, α le coefficient de pertes par propagation et L la longueur du guide. Il est donc possible de déterminer soit les pertes d'insertion sans distinction des différentes sources, soit les pertes de couplage d'une côté et celles de propagation en effectuant des mesures pour différentes longueurs de guide L et en

traçant la courbe $P_{\text{tot}} = f(L)$. Cette dernière méthode est appelée la technique du « cut-back » et est une technique destructive puisque l'échantillon doit être coupé en morceaux.

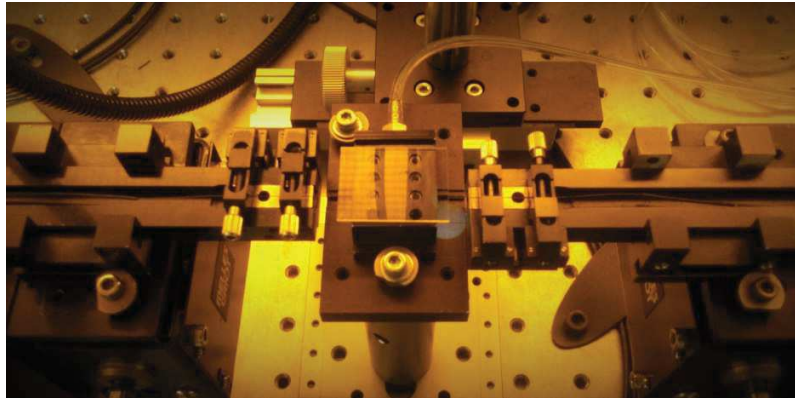


Figure 3.17 : Photo du banc de caractérisation des pertes

Banc d'analyse spectrale

Le banc d'analyse spectrale est le banc utilisé pour la caractérisation du dispositif total une fois la couche de métal déposée. Il permet de mesurer le spectre d'un signal transmis et donc d'observer les résonances plasmoniques. Le montage est présenté dans la figure ci-dessous.

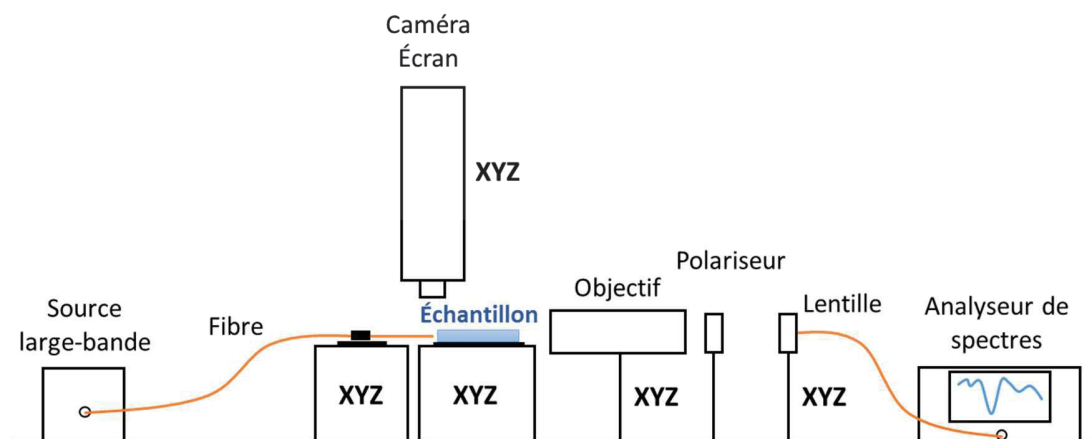


Figure 3.18 : Schéma du montage utilisé pour l'analyse spectrale

La lumière injectée par fibre provient cette fois d'une source large bande étant donné que l'étude de la résonance doit se faire entre 600 nm et 1000 nm. Les deux sources disponibles sont une source à supercontinuum de l'entreprise Leukos et une source blanche non cohérente de

tungstène. La source supercontinuum fournit une puissance totale moyenne supérieure à 120 mW, variable, sur la gamme de longueur d'onde entre 400 nm et 1700 nm. La plupart des mesures sont faites avec des puissances entre 20 et 50 % de la puissance maximale suivant le type d'échantillon. La fibre utilisée pour l'injection est multimode afin de transmettre le plus de puissance au guide optique. Des essais ont été faits avec un montage entièrement basé sur des fibres monomodes mais le signal était beaucoup plus faible et plus difficile à obtenir. Le signal sortant du guide passe ensuite à travers un objectif et un polariseur. Le polariseur permet de sélectionner le signal TE ou le signal TM. Le signal TE peut servir de référence et permet de confirmer rapidement que les changements observés sont bien dus à une résonance plasmonique (visible uniquement en TM). Le taux d'extinction à 600 nm est de 40 dB, à 800 nm de 56 dB. La lumière est ensuite recouplée dans une fibre multimode pour être analysée par un spectromètre Ocean Optics USB2000+VIS-NIR, opérant dans la gamme 350 nm - 1000 nm avec un détecteur Silicium. La résolution optique donnée dans les spécifications est de 1,5 nm FWHM. Le temps d'intégration se situe entre 1 ms et 65 s. Les bruits dans la chaîne de détection ont essentiellement deux origines. La première correspond aux fluctuations de puissance de la source lumineuse, la seconde aux fluctuations de températures, auxquelles le signal SPR est très sensible [31]. Les solutions adoptées pour réduire au minimum l'influence de la température sont l'installation du banc de caractérisation dans une salle régulée en température et l'utilisation de la source lumineuse à faible puissance pour éviter d'échauffer les matériaux. Pour ce qui est des fluctuations de la source, la plupart des spectres seront lissés avec un moyennage calculé sur les points de la courbe. Les deux figures suivantes montrent le banc de caractérisation.

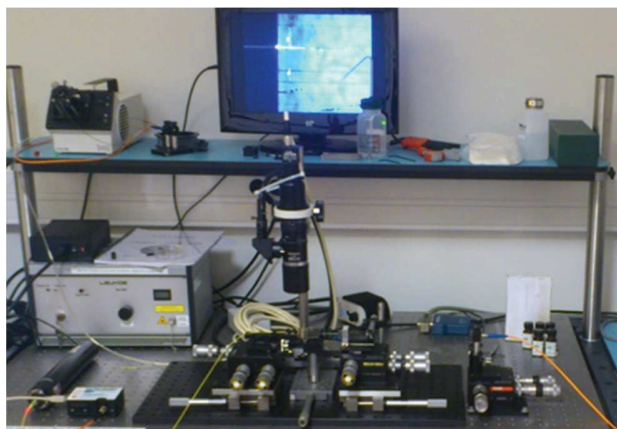


Figure 3.19 : Photo du banc d'analyse spectrale avec les platines de déplacement et le montage permettant de visualiser la surface du dispositif, facilitant ainsi l'étape d'injection

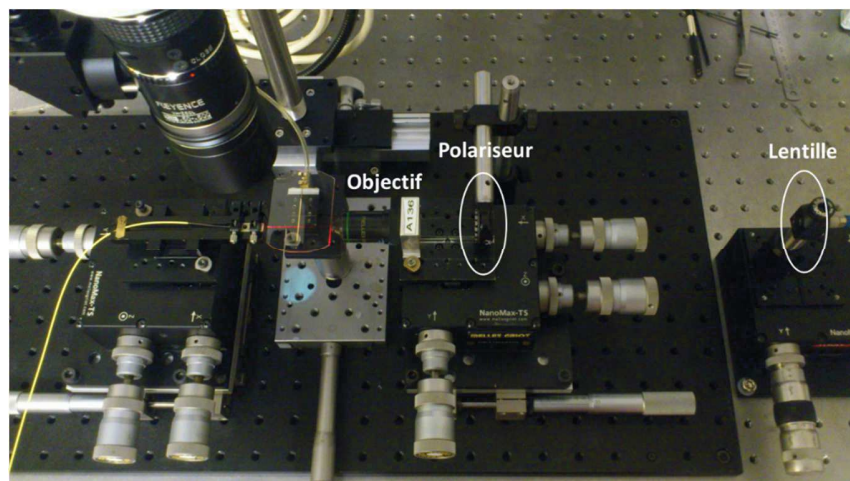


Figure 3.20 : Banc de caractérisation constitué d'une fibre d'injection multimode, d'un objectif de microscope (x25), d'un polariseur et d'une lentille pour refocaliser le faisceau dans la fibre de l'analyseur de spectre

Dans la figure 3.20, il est possible d'apercevoir les guides ainsi que la fibre sur l'écran utilisé pour aider à l'injection.

3.2.2 Grandeurs de caractérisation

Plusieurs grandeurs peuvent être utilisées pour caractériser les dispositifs, les principales étant la sensibilité, la limite de détection et la gamme dynamique. Il existe de nombreuses définitions

à travers la littérature c'est pourquoi les paragraphes suivants permettront de fixer les définitions adoptées dans ce travail.

Sensibilité

La sensibilité permet de quantifier le changement dans le signal mesuré par rapport à celui dans l'analyte. Dans le cas d'une détection dans le volume, la sensibilité correspond au rapport entre la variation de la longueur d'onde de résonance $\Delta\lambda$ et la variation dans l'indice de réfraction de l'analyte Δn . La sensibilité volumique s'exprime donc en nm / RIU et est indépendante de la chaîne de détection. Dans le cas d'une détection surfacique, la sensibilité correspond au rapport entre la variation de la longueur d'onde de résonance $\Delta\lambda$ et la variation de concentration surfacique de l'élément biologique étudié Δc . Elle peut ainsi se décomposer de la manière suivante [74]:

$$S_s = \frac{\Delta\lambda}{\Delta c} = S_1 S_2 = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \frac{\Delta n}{\Delta c}$$

La grandeur S_1 correspond à l'influence d'un changement dans l'indice de réfraction du milieu sur le changement de longueur d'onde de résonance. Elle possède donc la même unité que la sensibilité volumique S_v . La grandeur S_2 cependant correspond à la capacité de la réaction biologique ou de l'entité étudiée à changer l'indice de réfraction du milieu sondé par le mode plasmonique. Cette dernière valeur dépend donc uniquement de ce qui se passe dans l'analyte à proximité du métal. Elle est liée à de nombreux paramètres dont la concentration surfacique des molécules analysées, mais également, dans le cas des études basées sur un élément de reconnaissance biologique, de la qualité de la fonctionnalisation de la surface, du taux de recouvrement surfacique des sondes et de leur spécificité vis-à-vis de la cible. Il est donc important de comprendre que la sensibilité d'un dispositif pour une détection surfacique dépend non seulement de ces performances physiques mais aussi de la chimie de surface. De plus, il sera aisé de comparer des dispositifs quant à leur sensibilité volumique, mais beaucoup plus difficile de les comparer sur leur sensibilité surfacique si leur chimie de surface n'est pas parfaitement identique [37].

Résolution et limite de détection

La plus petite quantité détectable par le système est définie la résolution ou la limite de détection. L'appellation résolution est souvent utilisée pour les détections de volume tandis que la limite de détection fait référence aux systèmes de détection de surface [74]. Contrairement à la sensibilité, cette grandeur dépend de la chaîne de mesure utilisée et en particulier de la résolution optique de l'analyseur de spectre. Ainsi, elle pourra être calculée en multipliant la sensibilité totale du système par la résolution de la chaîne de mesure. Plusieurs unités sont utilisées dans la littérature suivant le domaine d'étude. La résolution est le plus souvent exprimée en RIU⁻¹ tandis que la limite de détection sera plutôt exprimée en concentration surfacique d'analyte, pg.mm⁻², ou encore concentration molaire ng.ml⁻¹ [22].

Gamme dynamique

La dernière caractéristique importante est la gamme dynamique qui correspond à l'intervalle sur lequel le capteur est utile. Elle peut se traduire par une gamme d'indice de réfraction comme le cas présent, mais pourrait également être exprimée en gamme de concentrations.

Les trois grandeurs présentées ci-dessus seront estimées pour tous les dispositifs fabriqués.

3.2.3 Résultats de caractérisation

Résultats pour le guide de surface (Échantillon 1)

Les plages de modicités des guides sont étudiées en champ proche pour différentes longueurs d'onde avant le dépôt de la couche d'or. Pour $\lambda = 632$ nm, les guides d'ouverture de 0,6 et 0,7 μm sont monomodes; pour $\lambda = 773$ nm, les guides d'ouverture de 0,7 à 1 μm sont monomodes; pour $\lambda = 852$ nm, les guides d'ouverture de 0,8 à 2 μm sont monomodes; enfin pour $\lambda = 1060$ nm, les guides d'ouverture de 1 à 4 μm sont monomodes. Le guide d'ouverture 0,8 μm est donc bimode pour $\lambda = 632$ nm, monomode pour $\lambda = 773$ nm et $\lambda = 852$ nm et coupe avant $\lambda = 1060$ nm. Les simulations donnent une plage de monomodicité entre 700 nm et 1000 nm, ce qui correspond aux valeurs expérimentales, aux erreurs de fabrication et de mesure

prés. La taille des modes en $1/e$ du guide d'ouverture $0,8 \mu\text{m}$ se situe entre $5 \mu\text{m}$ pour les plus basses longueurs d'onde et $10 \mu\text{m}$ pour les plus hautes longueurs d'onde.

Une fois la bande d'or fabriquée, l'échantillon 1 est coupé en plusieurs morceaux, comme le montre la figure suivante. Deux parties sont utilisées : l'une pour la caractérisation des pertes ("Zone Pertes"), l'autre pour la caractérisation spectrale ("Zone SPR").

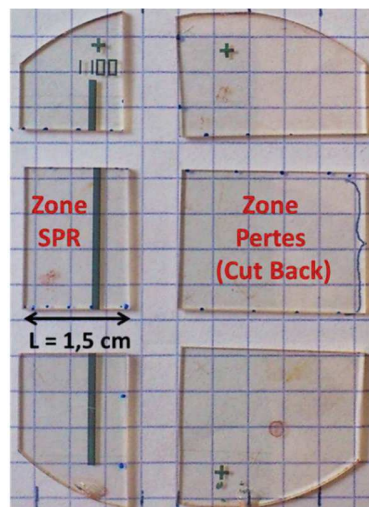


Figure 3.21 : Découpe de l'échantillon 1 contenant la zone pour l'étude spectrale et la zone pour l'étude de pertes

La technique du cut-back est utilisée pour connaître les pertes liées à la propagation. Les mesures sont donc faites pour trois longueurs différentes de la partie "Zone Pertes", coupé en morceaux inégaux. Une moyenne est faite sur un total de douze guides d'ouverture $0,8 \mu\text{m}$ à $\lambda = 773 \text{ nm}$ avec de l'air en superstrat. Les pertes de propagation sont estimées à $3 \pm 0,5 \text{ dB}$.

Les spectres sont étudiés avec la source supercontinuum. Des huiles d'indice sont utilisées pour les indices de réfraction d'analyte entre 1,4 et 1,43, de l'eau avec différentes concentrations de glucose sont utilisées pour les indices de réfraction d'analyte entre 1,33 et 1,4. Une goutte est déposée sur la bande d'or à l'aide d'une pipette pour chaque mesure et rincée à l'alcool puis à l'eau. Étant donné que le spectre TM est observé en direct, la surface est estimée propre quand le signal rejoint celui d'origine, c'est-à-dire le signal enregistré sans huile. Afin d'obtenir des transmissions, une référence est prise en polarisation TM avec l'air comme superstrat [99] [100]

[35]. Il est également possible de prendre la sortie de la fibre d'injection comme référence, toutefois la référence faite avec le guide en TM permet de se soustraire des fluctuations du signal liées à la manipulation du banc. Elle montre également ce que le signal de référence serait si une jonction Y était utilisée pour la mesure [100]. Le signal de référence TM est d'abord optimisé avec les vis de positionnement et le temps d'intégration afin qu'il ne sature pas le détecteur, puis est enregistré. L'huile est ensuite ajoutée et le signal est de nouveau acquis sans rien modifier sur le montage. Cette procédure est répétée pour chaque huile. Les courbes de transmission s'obtiennent alors en calculant en dB le rapport du signal sur le signal de référence. Il arrive que le signal tombe dans le bruit sur quelques dizaines de nm au niveau de la résonance, dans ce cas le signal est de nouveau enregistré avec un temps d'intégration plus important jusqu'à ce que la résonance sorte du bruit. Un recollage des spectres est fait sur le signal de temps d'intégration le plus faible (commun au signal de référence) avant de calculer la transmission. Enfin, le logiciel d'acquisition permet de faire un moyennage par groupe de cinq points sur les courbes (option « Boxcar » du logiciel SpectraSuite utilisé avec l'Ocean Optics). La figure suivante présente les premières résonances en transmission obtenues avec le spectromètre Ocean Optics, et ce pour différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte n_a . Les spectres sont acquis avec la source supercontinuum à 20 % de sa puissance et un temps d'intégration de l'ordre de 20 ms.

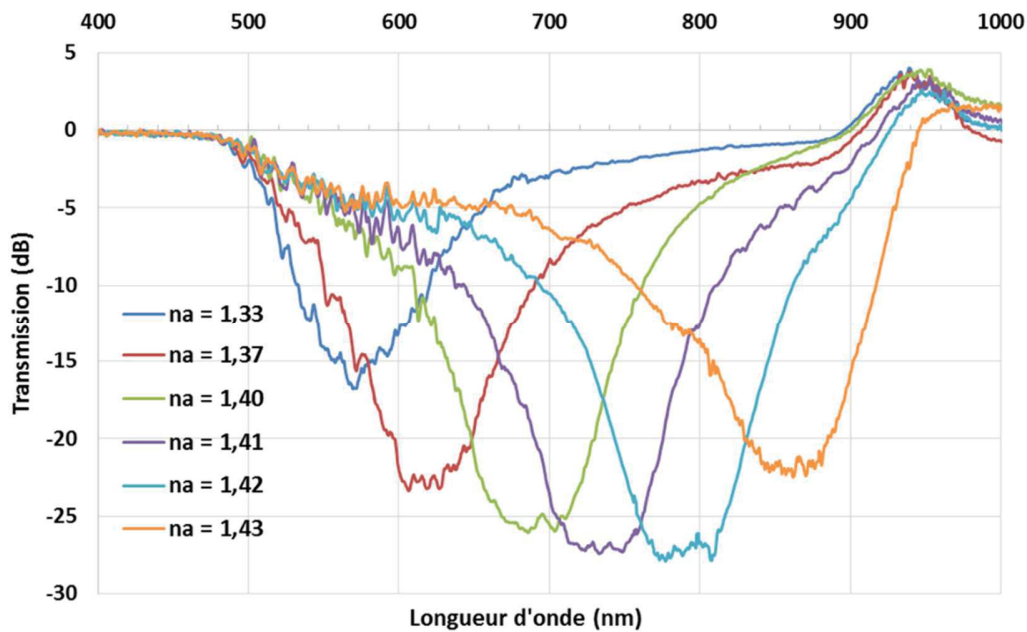


Figure 3.22 : Spectres obtenus pour un guide de surface d'ouverture $W=0,8\mu\text{m}$ et différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte

La partie du signal au-dessus de zéro est due au fait que la référence est arbitraire. Les courbes de résonance pour n_a allant de 1,40 à 1,43 ont été obtenues par la technique de recollage de spectre décrite plus haut. La largeur à mi-hauteur des courbes change avec l'indice de l'analyte : elle est de 110 nm pour $n_a = 1,33$ et atteint 140 nm pour n_a allant de 1,41 à 1,43. La dynamique des courbes se situe entre 15 dB pour $n_a = 1,33$ et 28 dB pour $n_a = 1,42$.

La gamme dynamique du dispositif est donc de 1,33 à 1,43. La sensibilité et la résolution seront estimées dans les prochains paragraphes.

Résultats pour le guide enterré sélectivement (Échantillon 2)

Il est intéressant de vérifier visuellement que le guide est enterré sélectivement en y injectant la lumière d'un laser Hélium-Néon. La lumière peut être alors vue seulement dans la partie qui remonte à la surface grâce aux imperfections du guide qui diffusent la lumière vers l'observateur.

La profondeur d'enterrage du guide au niveau de la zone d'injection est mesurée avant le dépôt d'or, sur le banc de Champ Proche, et fait $10 \pm 0,5 \mu\text{m}$. La taille en $1/e^2$ du champ aux plus hautes longueurs d'onde (980 nm) est de l'ordre de $15 \mu\text{m}$, soit $7,5 \mu\text{m}$ de part et d'autre du centre du guide, ce qui confirme que la profondeur d'enterrage est suffisante pour se soustraire de l'influence du superstrat. Ceci est vérifié expérimentalement par le fait que le dépôt d'une goutte d'huile sur la partie enterré du guide n'influence pas le spectre en sortie.

Étant donné que le guide est enterré sélectivement, il est plus difficile de couper l'échantillon sans risquer de trop raccourcir la partie enterrée des guides, ceux-ci font donc 4 cm de long contre 1,5 cm pour l'échantillon 1. Les spectres sont acquis avec la source supercontinuum à 20 % de sa puissance et un temps d'intégration de l'ordre de 20 ms également. La démarche reste la même que pour le dispositif précédent. La figure suivante présente les résultats obtenus.

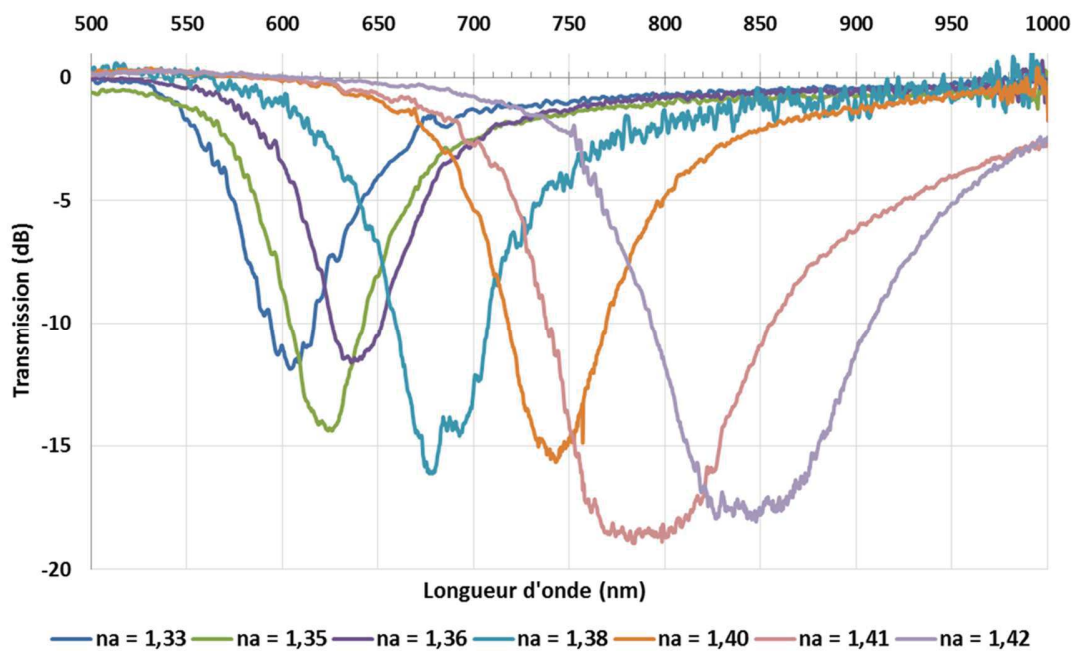


Figure 3.23 : Courbes obtenues pour un guide enterré d'ouverture $W = 0,8 \mu\text{m}$ et pour différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte

De la même manière que précédemment, la partie du signal au-dessus de zéro est due au fait que la référence est arbitraire. Les courbes de résonance pour $n_a = 1,41$ et $1,42$ ont été obtenues par

la technique de recollage de spectre. La largeur à mi-hauteur des courbes change avec l'indice de l'analyte comme pour l'échantillon précédent : elle est de 60 nm pour $n_a = 1,33$ et atteint 120 nm pour $n_a = 1,42$. La dynamique des courbes se situe entre 12 dB pour $n_a = 1,33$ et 19 dB pour $n_a = 1,42$.

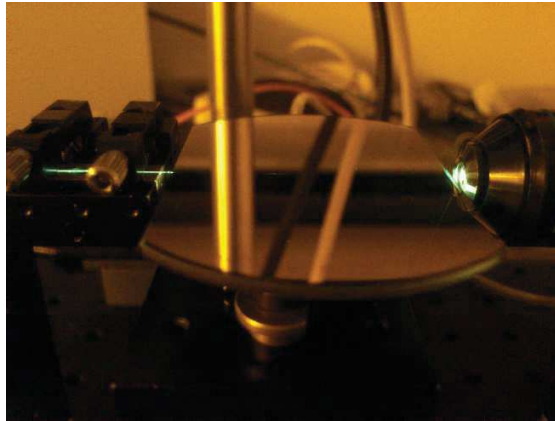


Figure 3.24 : photo de l'échantillon 2 sur le banc d'analyse spectrale

Bilan des résultats des échantillons 1 et 2

Le tableau suivant rappelle les paramètres des deux échantillons.

	Guides	e (métaux)	L (or)	l (guide)
Guides de surface (éch.1)	t = 30 min W = 0,8 μm	e (Cr) = 5 nm e (Au) = 65 nm	L = 1100 μm	l = 1,5 cm
Guides enterrés (éch.2)	t = 30 min W = 0,8 μm	e (Cr) = 5 nm e (Au) = 50 nm	L ~ 4 mm	l = 4 cm

Tableau 3-2 : Paramètres de fabrication des échantillons 1 (guides de surface) et 2 (guides enterrés sélectivement)

Une simulation de propagation basée sur le guide de surface et prenant en compte l'épaisseur de la couche de chrome dans le dispositif dimensionné démontre que sa présence décale la résonance de quelques nm et augmente les pertes hors résonance d'en moyenne 3 dB. Ces faibles différences confirment qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte cette couche d'accroche dans les simulations de propagation étant donné que son influence ne peut être décorréler des incertitudes liées à la variabilité des résultats expérimentaux. La figure 3.25 montre la position des résonances obtenues pour les deux échantillons en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte utilisé.

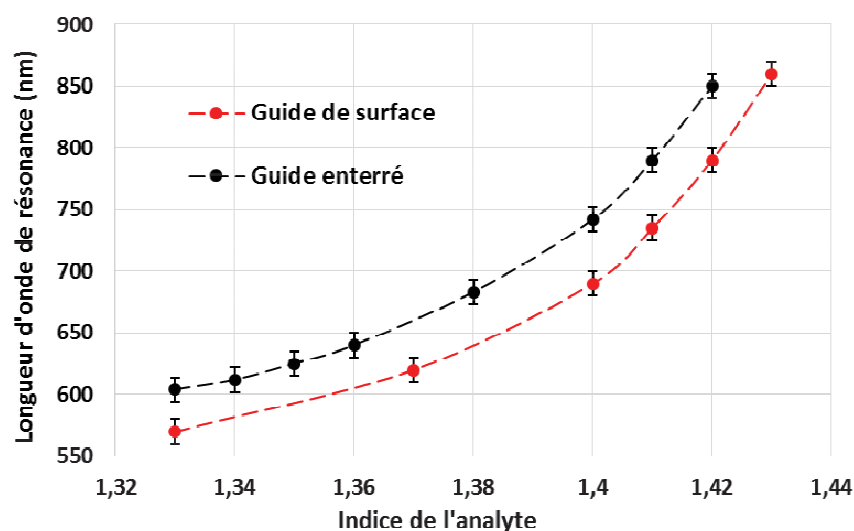


Figure 3.25 : Position des résonances pour le guide de surface et le guide enterré et pour différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte

Les résonances sont situées entre 600 nm et 850 nm et augmentent en longueur d'onde avec l'indice de réfraction de l'analyte. La gamme dynamique des deux dispositifs est de 0,1 RIU, entre 1,33 et 1,43. L'erreur de 10 nm sur la valeur de la résonance provient de la résolution du spectromètre mais surtout de la lecture de la position sur les graphes des figures 3.22 et 3.23. Le décalage des résonances vers le rouge pour le guide enterré par rapport au guide de surface est cohérent avec la théorie du procédé d'enterrage qui implique un abaissement du Δn , donc un déplacement de l'indice effectif du mode guidé et de la position de l'accord de phase vers les plus grandes longueurs d'onde. La figure suivante donne les sensibilités volumiques issues des valeurs de la figure 3.25.

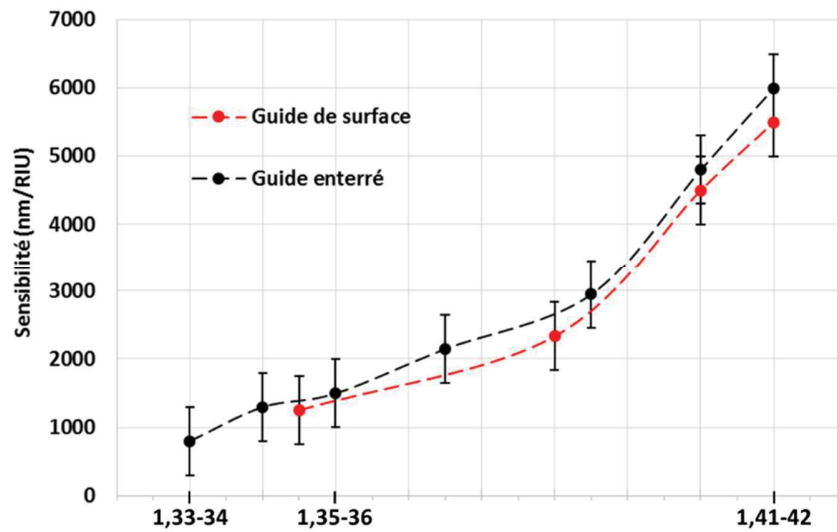


Figure 3.26 : Calcul et comparaison des sensibilités pour les échantillons 1 et 2 et pour différentes valeurs de l'indice de réfraction de l'analyte

L'erreur d'environ 1000 nm/RIU provient de l'incertitude de 10 nm sur la position des résonances. Dans les deux cas, plus l'indice de réfraction de l'analyte n_a est grand, plus la sensibilité augmente. Les deux dispositifs présentent des sensibilités volumiques similaires et sont les plus performants pour la gamme d'indice n_a entre 1,41-1,42, avec une sensibilité atteignant 6000 ± 500 nm/RIU. La résolution optique de 1,5 nm de l'analyseur de spectre implique une résolution de $1,6 \cdot 10^{-4}$ RIU. Dans le cas de concentration très faibles ou de phénomènes affectant peu l'indice de réfraction de l'analyte, une résolution de $1,6 \cdot 10^{-5}$ RIU pourra être atteinte avec un analyseur de spectre possédant une résolution de 0,1 nm, à vérifier expérimentalement.

Au final l'utilisation d'un guide enterré sélectivement permet de protéger la partie du guide hors de la zone d'interaction, de libérer une partie de la surface et de supprimer des étapes de fabrication sans endommager la sensibilité du dispositif. Il sera donc intéressant d'optimiser le procédé dans le futur, afin d'améliorer encore les caractéristiques du dispositif sur BF33.

3.2.4 Comparaison avec les résultats théoriques

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques permettra de valider les différentes méthodes de simulation utilisées et de conclure sur la meilleure démarche à appliquer pour le dimensionnement du dispositif. Les comparaisons sont faites avec les résultats de l'échantillon 1 basé sur le guide de surface, le guide enterré de l'échantillon 2 n'ayant pas été simulé.

Comparaison avec les simulations de propagation

La figure suivante présente la superposition des résultats expérimentaux de l'échantillon 1 et des simulations de propagation FIMMPROP pour $n_a = 1,41$ et $n_a = 1,42$.

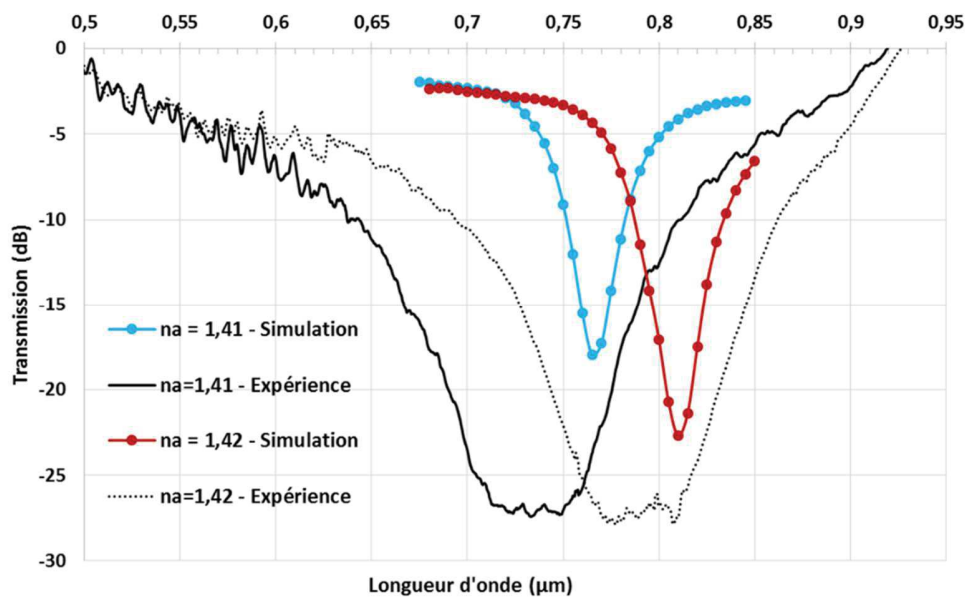


Figure 3.27 : Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour $n_a=1,41$ et $n_a=1,42$ pour le guide de surface

La position de la résonance est estimée à 30 nm près pour $n_a = 1,41$ et à 20 nm près pour $n_a = 1,42$. La dynamique des courbes expérimentales se trouve autour de 27 dB tandis que les simulations donnent des dynamiques plus proches de 20 dB. Les largeurs à mi-hauteur expérimentales sont de 140 nm et de 50 nm en simulation. Étant donné que le modèle utilise plusieurs approximations (indices de réfraction pour l'or et pour les huiles non mesurés

expérimentalement, dispersion du substrat et couche d'accroche de chrome non prises en compte), et ne prend pas en compte les incertitudes liées à la technologie (élargissements des guides, qualité du dépôt de l'or, défauts de surface etc..), les résultats de la figure 3.27 peuvent être considérés comme pertinents. Parmi les incertitudes de fabrication, l'influence de la qualité du dépôt d'or et son état de surface sur l'élargissement des résonances est rapporté plusieurs fois dans la littérature [101][102] [35].

Comparaison avec la technique de l'accord de phase

Les calculs issus de la technique de l'accord de phase présentée dans le chapitre 2 ont permis de déterminer la position de la longueur d'onde de résonance et d'estimer la sensibilité volumique du système. Cette technique a été utilisée pour choisir le substrat, le type de métal ainsi que son épaisseur, et pour dimensionner le guide. La figure suivante présente les valeurs de position de résonance obtenues par la technique de l'accord de phase et par les calculs de propagation, ainsi que les résultats expérimentaux de l'échantillon 1.

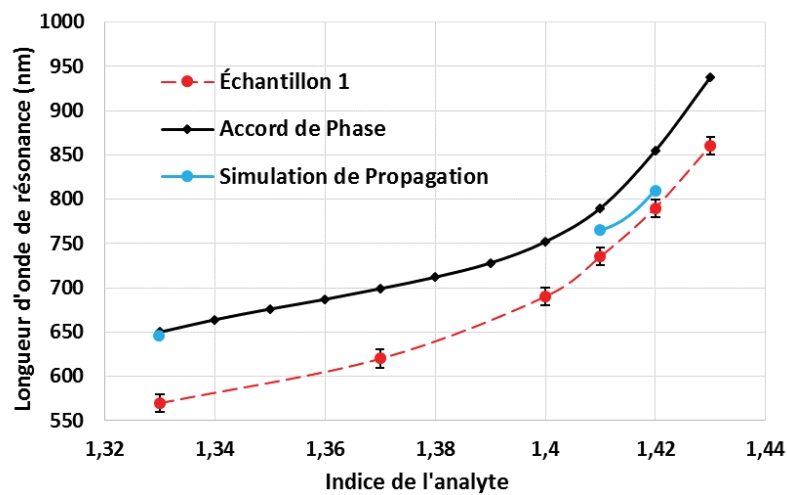


Figure 3.28 : Comparaison des techniques de simulation et des résultats expérimentaux pour la position de la résonance

Les courbes montrent que les simulations par propagation se rapprochent plus de l'expérience que la technique de l'accord de phase dans la zone d'indice au-dessus de 1,4. La technique de l'accord de phase permet de déterminer les résonances pour $n_a=1,41$ et $n_a=1,42$ à 60 nm près.

Pour des indices de réfraction de l'analyte plus faibles, l'accord de phase détermine les résonances à 80 nm près en moyenne. Le décalage entre les calculs par accord de phase et les résultats expérimentaux est expliqué par les mêmes raisons que pour la propagation, les approximations étant dans ce cas encore plus importantes. La figure suivante montre la comparaison entre les valeurs de sensibilité volumiques calculée avec les deux techniques de simulation et celles obtenues expérimentalement.

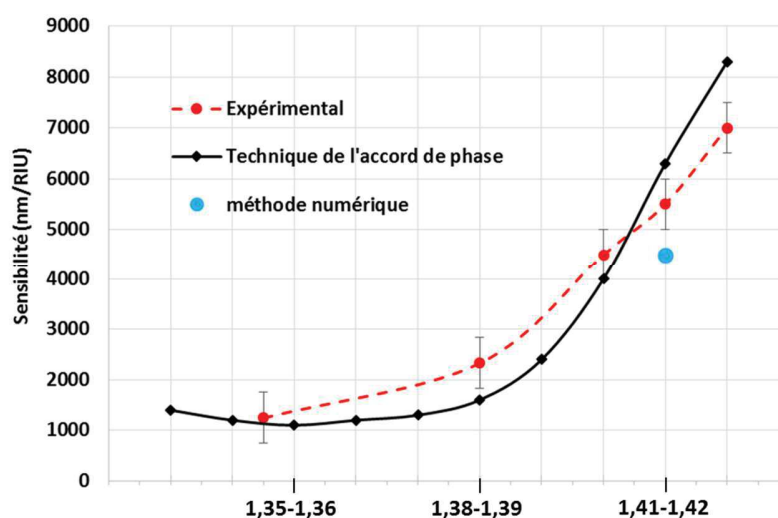


Figure 3.29 : Comparaison entre la sensibilité obtenue par simulation et celle obtenue expérimentalement

L'accord de phase permet de prédire la valeur de la sensibilité à 1000 nm/RIU près au maximum, ce qui est très surprenant étant donné la simplicité du modèle. La tendance de l'augmentation de la sensibilité avec la plage d'indice de réfraction de l'analyte est également vérifiée.

Synthèse

Les différentes comparaisons faites dans les paragraphes précédents permettent de confirmer la démarche la plus adaptée pour le dimensionnement du système. La première étape du dimensionnement consiste à utiliser l'accord de phase pour déterminer la gamme d'indice de réfraction de l'analyte accessible par le substrat choisi. Cette technique permet ensuite de dimensionner le guide en donnant une indication sur les positions des résonances ainsi que la

sensibilité du transducteur. L'épaisseur d'or peut être fixée dans un premier temps à 50 nm, valeur standard dans la littérature. La seconde étape correspond à l'utilisation des simulations de propagation afin de fixer la longueur de l'or et affiner éventuellement le choix de l'épaisseur. Ainsi tous les paramètres sont fixés. Si l'utilisateur n'est pas soucieux d'optimiser la dynamique de son signal il peut simplement prendre une longueur d'or autour de 1000 μm s'il travaille avec un verre proche du BF33. Ainsi un rapide dimensionnement du dispositif peut se faire uniquement grâce aux rapides calculs de l'accord de phase. Il sera important de garder en tête dans tous les cas que la résonance réelle sera plus large que les simulations et que sa profondeur ne peut pas être parfaitement déterminée avec les modèles et approximations présentées ici.

3.3 Conclusion

Deux échantillons fonctionnels fabriqués sur le verre de grande distribution BF33 ont été présentés et caractérisés. Ceux-ci permettent de travailler dans un milieu d'indice allant de 1,33 à 1,43 avec une sensibilité expérimentale maximale de 6000 nm/RIU pour la zone d'indice 1,41-1,42. Ceci correspond théoriquement à une résolution de $1,6 \cdot 10^{-4}$ RIU pour un analyseur de spectre de résolution 1 nm, et à une résolution $1,6 \cdot 10^{-5}$ RIU pour un analyseur de spectre possédant une résolution de 0,1 nm. Ces valeurs correspondent à l'état de l'art pour les détecteurs SPR intégrés [99][100][37][35]. La gamme de longueur d'onde de travail (entre 600 nm et 950 nm) permet d'utiliser tous les instruments standards basés sur le silicium. Les résultats expérimentaux ont montré que l'enterrage sélectif du guide dans le BF33 apporte une amélioration de plusieurs caractéristiques du dispositif tout en n'affectant pas la sensibilité. Il permet en effet de soustraire le signal de l'influence du superstrat en dehors de la zone d'interaction, de diminuer le nombre d'étapes de fabrication, et à terme de pouvoir combiner la mesure plasmonique avec d'autres techniques en libérant une partie de la surface du dispositif. Les simulations proposées pour le guide de surface permettent de correctement prévoir les résultats expérimentaux dans la mesure où les modèles utilisés possèdent encore des marges de progression.

Bien que les deux dispositifs soient tout à fait fonctionnels, il sera tout de même intéressant d'optimiser plus finement leurs paramètres afin d'accroître leurs performances. Ceci pourra être

fait en améliorant les modèles théoriques et entre autres en implémentant la dispersion réelle de tous les matériaux. La performance de la détection pourra également être grandement améliorée en ajoutant une partie de traitement du signal. Beaucoup de systèmes SPR utilisent en effet un algorithme permettant de détecter de manière dynamique la position minimale de la courbe de résonance, augmentant ainsi la résolution du système [103]. La plupart de ces algorithmes sont basés sur une régression polynomiale [104] ou sur la méthode des barycentres [105] [106]. Un autre point important est l'influence de la température. Les dispositifs SPR y sont très sensibles [31], c'est pourquoi les mesures expérimentales ont été menées dans une salle régulée en température. Cependant il sera important de penser à une solution directement intégrée sur le dispositif. Une fois le dispositif optimisé et les sources de bruit diminuées, il sera important de caractériser le dispositif non seulement pour la détection en volume mais aussi pour la détection en surface, représentant mieux les applications biologiques visées. Une première étude a été effectuée afin d'évaluer les performances du dispositif actuel pour la détection de l'hybridation de deux couches d'ADN dans une solution aqueuse. La première simulation de propagation a été menée pour le dispositif dimensionné précédemment, avec comme superstrat une couche monobrin d'ADN de 6,5 nm d'épaisseur et d'indice 1,51, accrochée à la surface du métal par une couche de BSA (Albumine de Sérum Bovin) et Neutravidine de 10 nm d'épaisseur et d'indice 1,5. Le milieu tampon choisi est du PBS d'indice de réfraction 1,35. La seconde simulation de propagation est basée sur le même dispositif, avec comme superstrat une couche double brins d'ADN de 5,7 nm d'épaisseur et d'indice 1,53, issue de l'hybridation des brins d'ADN accrochés au métal et des monobrins ajoutés dans la solution. Les grandeurs pour les couches d'ADN sont issues de l'article de S. Elhadj [107]. La figure suivante montre les résultats de propagation pour ces deux simulations.

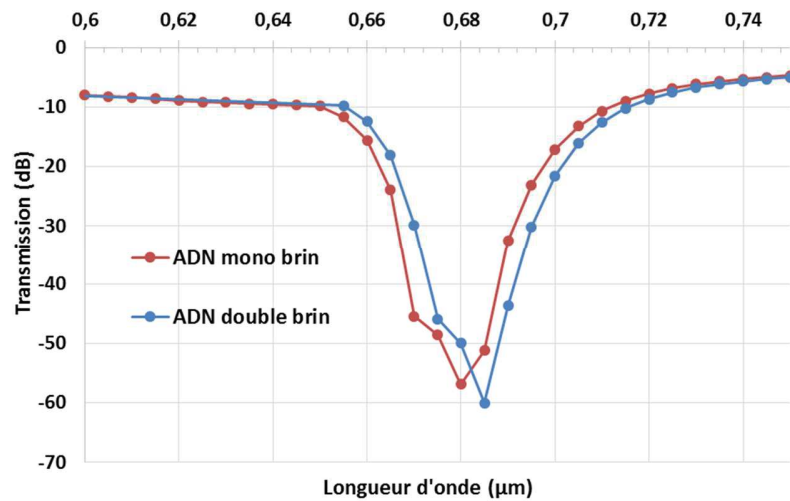


Figure 3.30 : Simulation de propagation pour deux couches d'ADN différentes

Il est clair que d'après les études précédentes, la nature de solution tampon ne place pas le détecteur dans sa zone de sensibilité maximale. Cependant un décalage de 5 nm entre les deux courbes peut être observé, ce qui avec les techniques de reconnaissance de la résonance citées plus haut ainsi qu'avec un analyseur de spectre de résolution suffisante est détectable. Le dispositif actuel non optimisé est donc en théorie suffisamment sensible pour la détection de surface en milieu aqueux. Il ne reste plus qu'à confirmer ces résultats expérimentalement, dans un premier temps avec couches d'accroche et des solutions tampon standard, puis avec des matrices d'hydrogels d'indice de réfraction plus élevé, qui permettront d'exploiter la zone de sensibilité maximale du dispositif.

À plus long terme, il sera intéressant de se pencher sur les possibilités de packaging du dispositif ainsi que des systèmes microfluidiques associés [108], prenant en compte l'objectif de la combinaison de la brique SPR avec d'autres techniques de détection.

4 VERS UNE DÉTECTION MULTI-ANALYTE : FAISABILITÉ ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre, les différents types de détections multi-analyte sont présentées, et deux d'entre elles sont étudiées plus particulièrement. Dans les deux cas, un dispositif est dimensionné, fabriqué et caractérisé. La discussion et la comparaison de ces premiers résultats permet ensuite d'esquisser les perspectives ouvertes par ce travail.

4.1 Les types de détection multi-analyte

4.1.1 Définition de la détection multi-analyte

La détection multi-analyte correspond au fait de pouvoir mesurer simultanément l'information venant de plusieurs analytes différents. Elle implique, pour le dispositif présent, la multiplication des zones de détection et l'existence sur un même spectre de plusieurs résonances. Il existe différentes façons de considérer la mesure multi-analyte. La première correspond à la détection d'analyte dans des milieux différents. Dans ce cas, le point de fonctionnement de chaque zone de détection, c'est-à-dire la position de la longueur d'onde de résonance, sera naturellement décalée puisque l'indice de réfraction global vu par le transducteur sera très différent. La figure suivante illustre cette première définition.

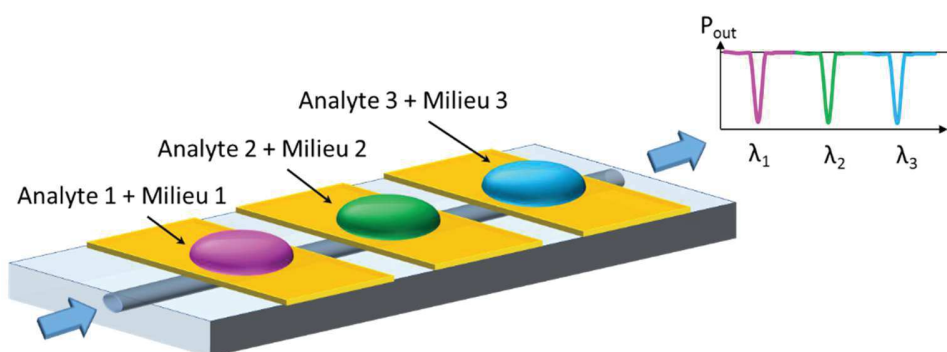


Figure 4.1 : Schéma d'un système de détection multi-analyte à trois zones avec changement de milieu

Il suffit alors que les variations autour des point de fonctionnement λ_1 , λ_2 et λ_3 liés aux réactions étudiées soit inférieures à l'écart entre les résonances pour qu'une détection multi-analyte soit exploitable. Le dispositif dimensionné précédemment est déjà adapté à ce type de détection multi-analyte puisque plusieurs zones de détections peuvent être mises en cascade les unes après les autres. Une application possible pourrait consister à avoir deux références, fixant des limites minimale et maximale à atteindre, ainsi qu'une mesure à évaluer entre les deux.

La seconde définition de la détection multi-analyte, plus courante dans les études du domaine biologique, correspond à l'étude de plusieurs analytes dans un même milieu commun. C'est cette définition qui a été étudiée dans le premier chapitre. Dans ce cas, les points de fonctionnement seront naturellement très proches les uns des autres, comme le montre la figure ci-dessous.

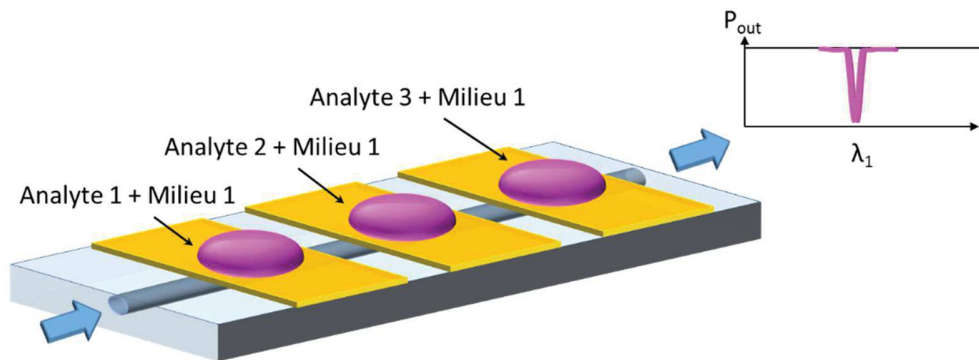


Figure 4.2 : Schéma d'un système de détection multi-analyte à trois zones avec un milieu commun

Il est alors nécessaire de trouver un paramètre permettant de décaler le point de fonctionnement de chaque zone de détection. Les techniques utilisées dans ce cadre peuvent être regroupées en deux catégories : celles qui modifient l'indice effectif du mode plasmonique pour décaler la longueur d'onde de résonance et celles qui modifient l'indice effectif du mode guidé.

4.1.2 Description des techniques multi-analytes

Techniques de modification du mode plasmonique

Il existe deux manières principales de modifier le mode plasmonique dans les dispositifs intégrés. La première est issue des études sur les dispositifs adaptés à la détection en milieu

aqueux et correspond à l'ajout de couches de diélectriques sur le métal. La seconde utilise différents métaux susceptibles de créer des modes plasmoniques d'indice effectif différents.

L'ajout des couches de diélectrique sur le métal permet de rehausser l'indice effectif du mode plasmonique en fonction de la longueur d'onde [83]. Le décalage de l'indice effectif dépend de l'indice de réfraction de la couche et de son épaisseur : plus la couche est épaisse et d'indice élevé, plus le décalage sera grand [35]. Les diélectriques utilisés sont des matériaux tels que le Ta_2O_5 , le SiO_2 ou le TiO_2 , dont les épaisseurs varient entre 10 nm et 50 nm. Cependant, plus la couche est épaisse plus la sensibilité du transducteur diminue [83]. De plus les matériaux déposés ne sont pas toujours biocompatibles et il faut redéfinir des couches d'accroche et des matrices qui leur sont compatibles.

L'utilisation de différents métaux a déjà été rencontrée dans un article présenté au chapitre 1 sous la forme d'un dispositif intégré et non fabriqué [68]. La détection multi-analyte est basée sur le fait que la dispersion intrinsèquement différente des métaux implique que les indices effectifs des modes plasmoniques qui s'y propagent sont différents.

Techniques de modification du mode guidé

La plupart des techniques de modification du mode guidé ont déjà été utilisées pour décaler la position de la résonance lors d'études dans des milieux aqueux mais n'ont pas forcément été appliquées à la détection multi-analyte. La première possibilité consiste à ajouter un réseau au guide optique. Différents types de réseaux sont utilisés dans le cas des dispositifs en milieu aqueux, cités dans le chapitre 1 : réseau de Bragg [109] et réseau LPG (Long Period Grating) [51] [49]. La modification de l'indice effectif du mode guidé par le réseau de pas Λ est exprimée de la manière suivante [110] :

$$n_{eff,S,R} = n_{eff,S} \pm \frac{\lambda}{\Lambda} \quad \text{Equ. 4.1}$$

Avec $n_{eff,S,R}$ l'indice effectif du mode guidé affecté par le réseau et $n_{eff,S}$ l'indice effectif du mode guidé sans réseau. La technique de l'accord de phase implique qu'il suffirait alors de changer les caractéristiques du réseau pour chaque nouvelle zone de détection afin que la valeur de $n_{eff,S,R}$ soit égale à l'indice effectif du mode plasmonique pour une longueur d'onde

différente. Le point fort d'un tel système est qu'il est possible non seulement de contrôler le décalage des résonances, mais aussi d'obtenir des décalages importants grâce à toutes les valeurs disponibles pour le pas Λ . Cette solution n'a cependant pas été retenue car les sensibilités obtenues dans la littérature sont très basses [109] [51] [50] et le faible contraste d'indice dans les guides échangés rend le réseau peu efficace.

La seconde possibilité permettant de modifier l'indice effectif du mode guidé est de faire varier les dimensions du guide. En effet toute modification des dimensions du cœur du guide se traduit par un changement de la courbe de dispersion du mode guidé et donc, de la longueur d'onde de couplage avec le mode plasmonique. Il est également possible d'utiliser des guides segmentés, proposés par la technologie d'échange d'ions et représentés à la figure 4.3.

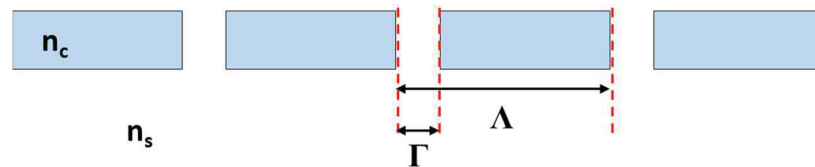


Figure 4.3 : Schéma d'un guide segmenté de pas Λ et de taux de vide $s = \frac{\Gamma}{\Lambda}$

Les guides segmentés possèdent deux paramètres : le pas Λ le taux de vide $s = \frac{\Gamma}{\Lambda}$, dont l'indice effectif du mode guidé dépend directement [111]. Il suffit donc de faire varier les grandeurs Λ et/ou s afin de modifier la dispersion du mode guidé.

Synthèse

Deux approches sont donc retenues pour cette première faisabilité : la modification du mode plasmonique à l'aide de métaux différents et la modification du mode guidé à l'aide des dimensions du guide. L'objectif est d'étudier le potentiel de chaque méthode pour un dispositif utilisant deux zones de détection, tout en respectant le cahier des charges fixé au chapitre 1, à savoir, détection entre 500 nm et 1000 nm, pour des indices de réfraction de l'analyte entre 1,33 et 1,5.

4.2 Dimensionnement, fabrication et caractérisation des dispositifs avec modification du mode guidé

La détection multi-analyte basée sur la modification du mode guidé correspond à la technique qui exploite au maximum la technologie d'échange d'ion. Elle est d'un grand intérêt car elle permet d'obtenir un dispositif simple et fabriqué en très peu d'étapes.

4.2.1 Dispositifs basés sur le BF33

Deux techniques sont étudiées pour le décalage de la résonance. La première consiste à faire varier les dimensions d'un guide droit identique aux guides utilisés jusqu'à présent, la seconde se base sur les guides segmentés présentés dans la partie 4.1.2.

Dimensionnement du dispositif sur guides droits

Le but ici est de sélectionner deux guides droits de dimension de cœur différente permettant d'obtenir des résonances à des longueurs d'ondes différentes. Le guide utilisé jusqu'à présent est conservé (échange pendant 30 min, ouverture du masque d'échange de $0,8\ \mu\text{m}$) et un second guide lui est ajouté en aval. Le guide fabriqué avec une ouverture de $2\ \mu\text{m}$ est sélectionné car il permet de voir un décalage dans les résonances sans trop affecter la monomodicité du guide. La démarche de dimensionnement est toujours composée de l'étude par accord de phase puis par propagation. Afin de simplifier la lecture, un guide échangé à travers un masque d'ouverture W sera désigné par l'abréviation « un guide d'ouverture W ».

La figure suivante présente la superposition des courbes de dispersion des deux guides de surface dans le BF33 et des courbes de dispersion des modes plasmoniques dans la gamme d'indice d'analyte $1,33 - 1,44$. Pour rappel, la technique de l'accord de phase implique que les indices effectifs des modes des guides sont calculés dans une structure où le cœur échangé du guide est entre le substrat de verre et un superstrat infini de métal. L'indice effectif du mode plasmonique correspond lui à une structure composée d'un métal infini d'un côté et de l'analyte infini de l'autre.

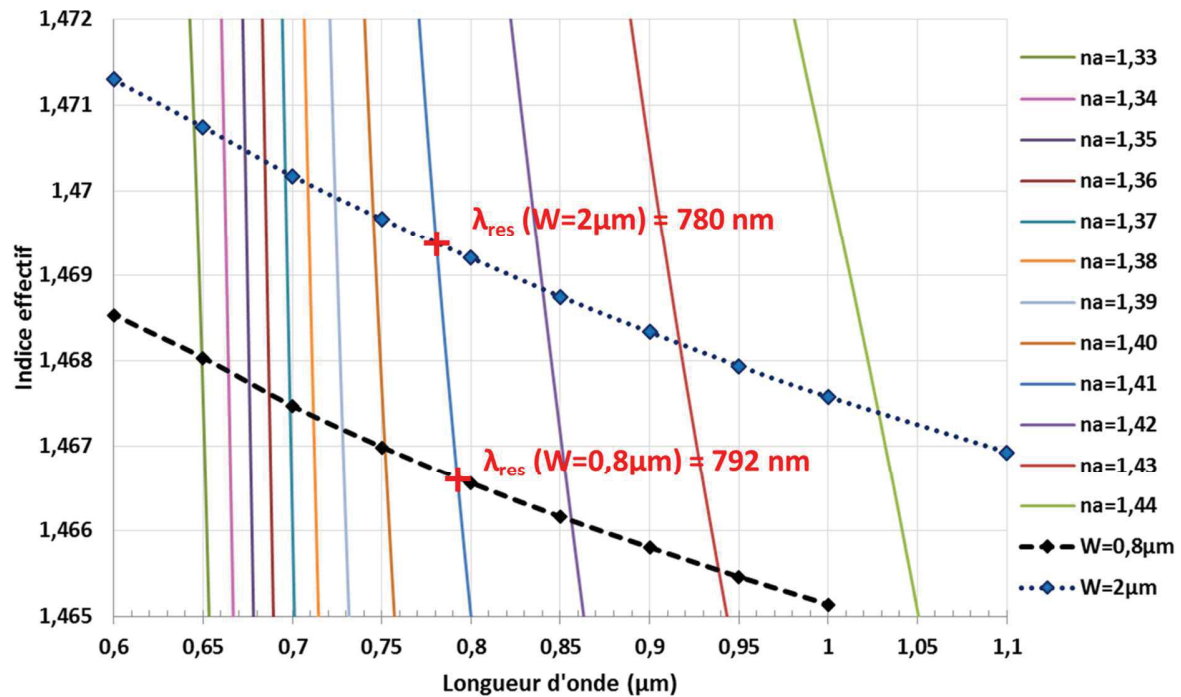


Figure 4.4 : Courbes d'accord de phase entre les modes plasmoniques et les modes guidés de guides fabriqués avec une ouverture $W = 0,8 \mu\text{m}$ et $W = 2 \mu\text{m}$

La figure montre l'exemple du décalage de la résonance entre les deux guides de taille de cœur différente pour l'analyte d'indice 1,41. La résonance pour le guide d'ouverture $0,8 \mu\text{m}$ sera située à 780 nm , tandis que la résonance pour le guide d'ouverture $2 \mu\text{m}$ sera située à 792 nm . Le décalage varie entre 2 nm au minimum pour $n_a = 1,33$, et 20 nm au maximum pour $n_a = 1,43$. Une simulation de propagation est faite avec le logiciel FIMMPROP pour une ouverture de $2 \mu\text{m}$ une couche de métal d'épaisseur $e = 65 \text{ nm}$, de longueur $L = 1100 \mu\text{m}$ et un indice d'analyte $n_a = 1,41$. 65 modes sont calculés pour la propagation. Celle-ci est superposée aux résultats théoriques déjà connus pour le guide d'ouverture $0,8 \mu\text{m}$ afin de confirmer les valeurs des décalages.

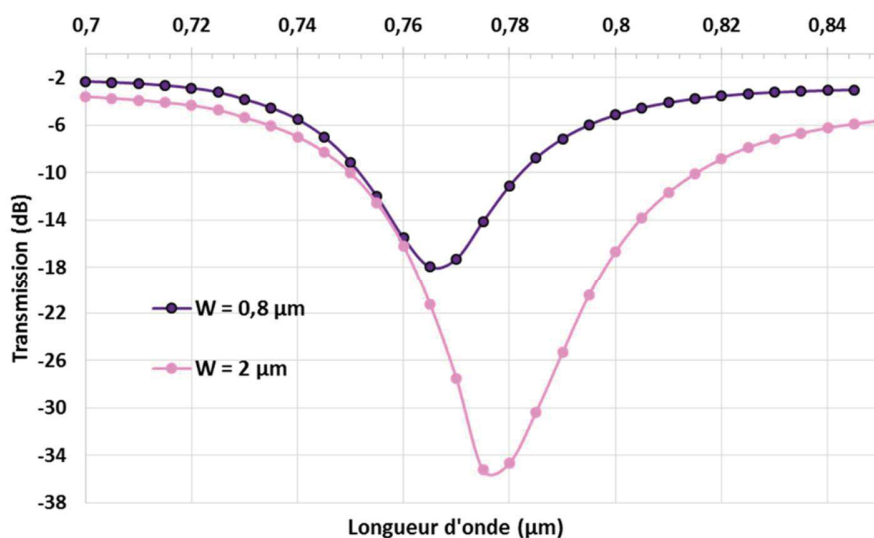


Figure 4.5 : Simulation de propagation pour deux ouvertures de guide différentes, pour un indice d'analyte n_a de 1,41 et pour une longueur métallisée (Au) de 1000 μm

La position relative des résonances, décalées d'environ 10 nm confirment la faible influence des dimensions du guide. Étant donné qu'un échantillon sur BF33 est déjà disponible et possède des guides droits d'ouverture allant de 0,5 μm à 10 μm, il sera tout de même intéressant de confirmer expérimentalement ces résultats.

Confirmation par l'expérience

La figure suivante montre les transmissions obtenues expérimentalement pour des guides d'ouverture différentes issus de l'échantillon présenté au chapitre précédent, fabriqué sur BF33 et basé sur des guides de surface.

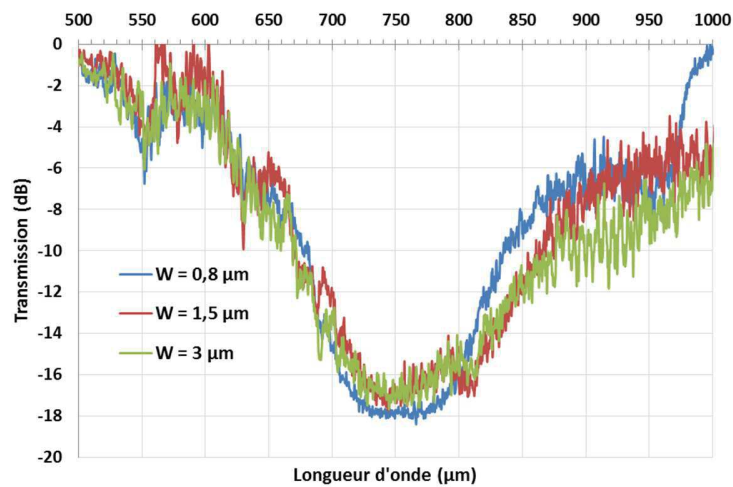


Figure 4.6 : Transmissions expérimentales pour un indice de l'analyte de 1,41 et pour différentes ouvertures de guide W dans le BF33

Comme prévu théoriquement, la variation d'ouverture de fenêtre décale très peu la résonance, il en est de même pour des huiles de plus haut indice de réfraction également (supérieures à 1,41).

Un autre échantillon est fabriqué et testé, toujours sur un substrat de BF33 mais cette fois-ci avec un masque spécifique contenant cette fois-ci des guides segmentés de pas mesurant 3 μm, 10 μm, 50 μm et 100 μm, et de taux de vide allant de 0,2 à 0,9 par pas de 0,05. Les guides étant en surface, une couche d'or est déposée et une bande de 1100 μm est gravée. L'analyse spectrale est menée selon le même protocole que pour les échantillons précédents. Deux études sont menées : celle de l'influence du pas du guide à taux de vide fixé, et celle du taux de vide (cf. figure 4.3) à pas fixé. Les deux figures suivantes montrent les résultats de ces analyses pour $n_a=1,37$.

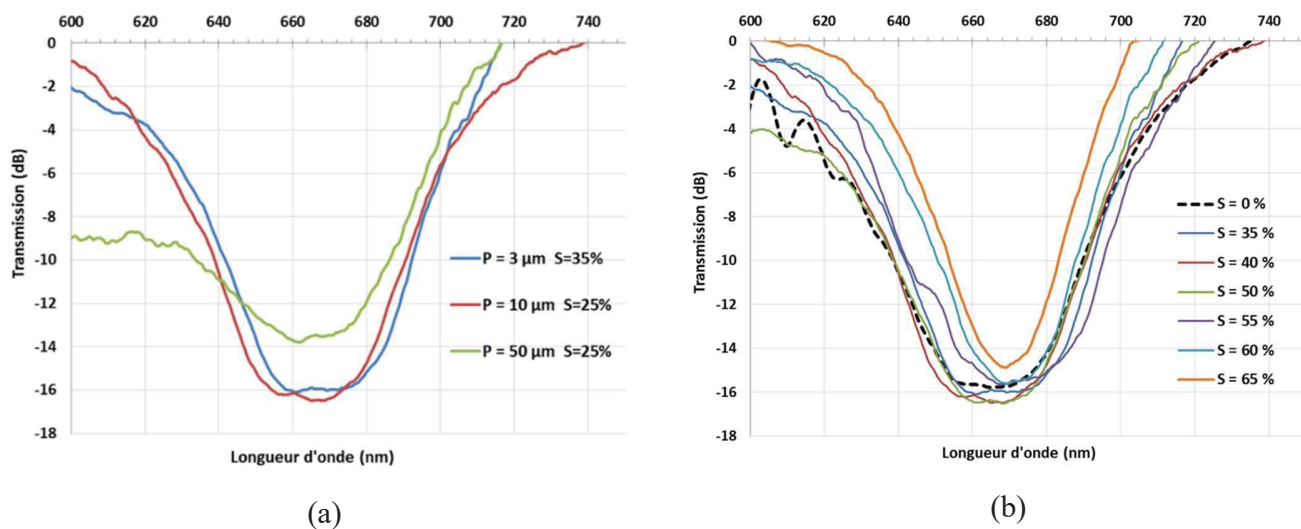


Figure 4.7 : Transmissions pour des guides segmentés (a) de pas différent et pour un taux de vide fixé à 25 % (b) de taux de vide différents et pour un pas fixé à 3 μm

Bien que la résonance semble s'amincir plus le taux de segmentation est important, les courbes dans les deux cas montrent que le très léger décalage entre les différentes configurations, est trop faible pour être exploité dans le cadre d'une détection multi-analyte. Des mesures sont également faites pour $n_a=1,40$ et pour $n_a=1,41$, amenant au même résultat.

Synthèse

La variation des paramètres du guide ne permet donc pas d'obtenir une détection multi-analyte avec le substrat BF33. Ceci est entre autre dû à la faible gamme d'indices effectifs disponibles pour le mode guidé dans le BF33. En effet le faible Δn entre l'indice du cœur et l'indice du substrat (0,02 pour le BF33) restreint les variations d'indice effectif des modes guidés. Il serait donc intéressant de chercher un verre possédant un Δn plus important, élargissant ainsi la gamme d'indices effectifs disponibles.

4.2.1 Dispositif basé sur le GO14

Le GO14 est un verre disponible à l'IMEP, fourni par l'entreprise Teem Photonics et développé pour l'échange d'ions argent / sodium. Il possède un indice de substrat de 1,515 en moyenne et un Δn de 0,086 contre 0,02 pour le BF33. La figure ci-dessous superpose les zones d'indices

effectifs des modes guidés accessibles pour substrat le BF33 et le GO14 avec les courbes de dispersion pour les modes plasmoniques en fonction de l'indice de l'analyte.

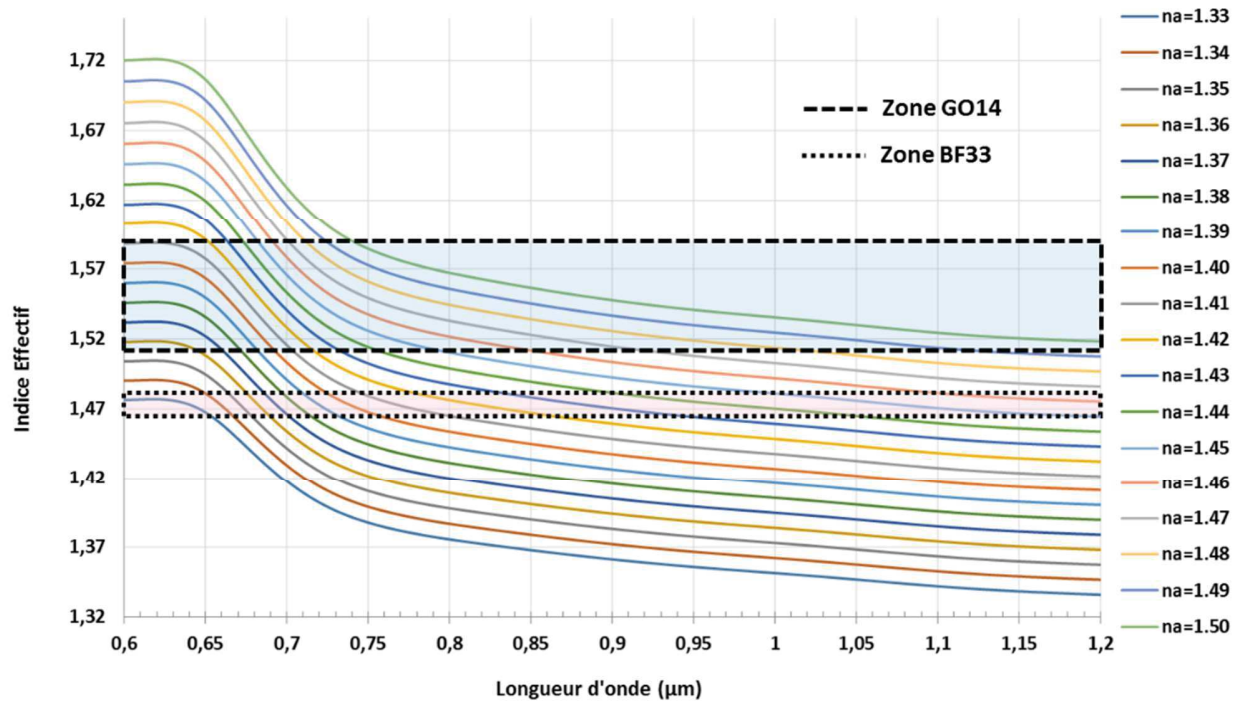


Figure 4.8 : Zones d'indice effectif atteignables par les modes guidés dans le GO14 et le BF33 superposées aux courbes de dispersion des modes plasmoniques

Celle-ci montre que la largeur de la gamme d'indice effectif accessible pour le GO14 est très supérieure à celle donnée par le BF33. Il est donc a priori possible d'obtenir une plus grande différence entre les dispersions des deux modes guidés liés à deux tailles de fenêtre d'échange différentes.

Dimensionnement du dispositif multi-analyte

Le dimensionnement se fait toujours selon la même méthode. La durée d'échange pour le GO14 se situe entre 1 min et 5 min. Selon la même logique que pour le BF33, un temps de 4 min d'échange est choisi afin de réduire au maximum les incertitudes de reproductibilité de fabrication. Dans cette situation cependant un nouveau problème se pose. Étant donné que le Δn est élevé, il est beaucoup plus difficile d'avoir une grande plage de monomodicité, et ce quel

que soit le superstrat. En effet le guide doit non seulement être monomode avec de l'or en superstrat pour éviter la formation de modes hybrides supplémentaires, mais aussi monomode avec de l'air en superstrat pour assurer l'injection du mode fondamental et un traitement plus simple du signal dans la zone de collection. Pour le GO14, il est plus difficile d'avoir un guide d'injection monomode dans la gamme de longueur d'onde en dessous de 1000 nm tout en évitant la coupure du mode du guide avec l'or en superstrat. Les paramètres sont donc choisis pour couvrir la plus grande plage entre 600 et 1000 nm. Les guides de surface et les guides issus de l'enterrage sélectif sont également étudiés pour l'accord de phase, présenté à la figure suivante.

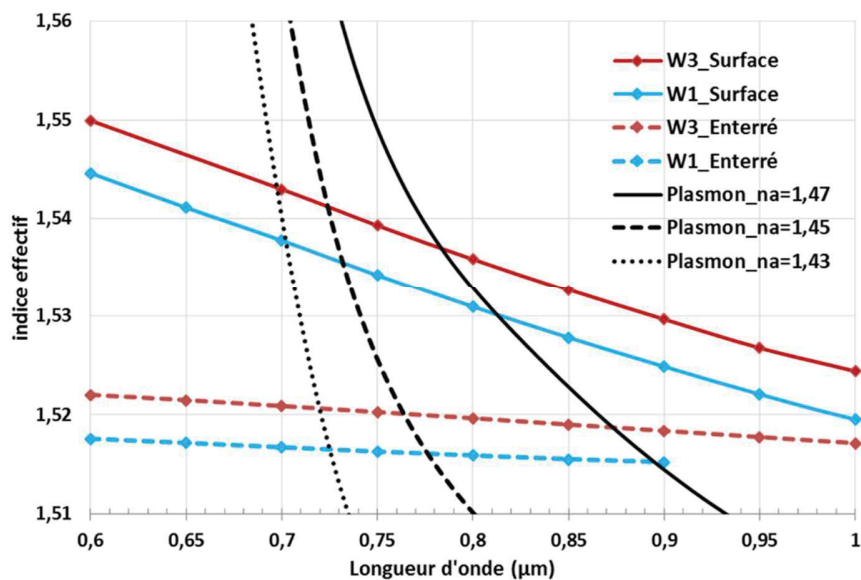


Figure 4.9 : Accord de phase pour des guides GO14 échangés pendant 4 min à travers des ouvertures de 1 μm et 3 μm. En pointillés guides enterrés et en continu guides de surface

Le guide de surface d'ouverture $W = 1 \mu\text{m}$ est monomode avec comme superstrats l'air ou l'or dans la zone 800 nm - 1000 nm. Le guide de surface d'ouverture $W = 3 \mu\text{m}$ est monomode entre 900 nm et 1000 nm pour l'or en superstrat mais n'est pas monomode en dessous de 1000 nm avec le superstrat air. C'est le compromis à faire pour avoir des dispersions d'indice effectif suffisamment éloignées et donc des résonances suffisamment éloignées. Le décalage des dispersions des guides d'ouverture 1 μm et 3 μm permet dans les deux cas (surface et enterré) d'obtenir des positions de résonance différentes. Sur le graphique suivant est tracée la différence

de résonance entre les deux guides d'ouvertures $1\ \mu\text{m}$ et $3\ \mu\text{m}$, pour les guides de surface et pour les guides enterrés. Ces données sont issues de la lecture des courbes de la figure 4.9.

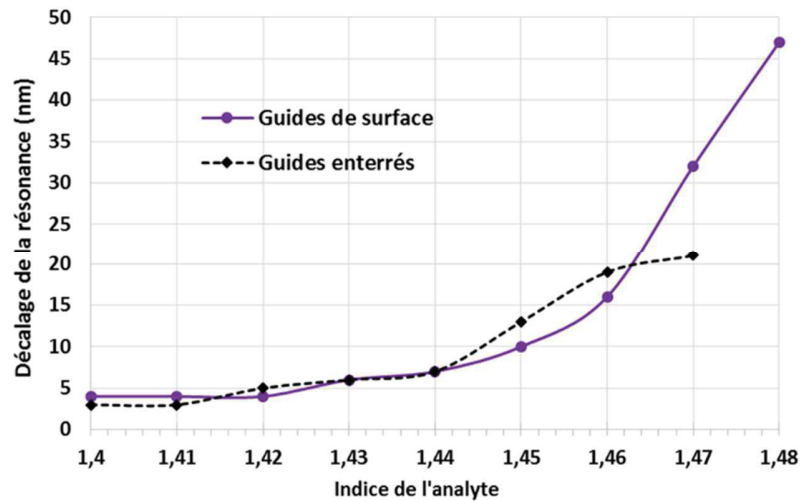


Figure 4.10 : Décalage des résonances entre celles obtenues pour $W = 1\ \mu\text{m}$ et pour $W = 3\ \mu\text{m}$ en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte

Il apparaît que la différence entre les deux résonances augmente avec l'indice de l'analyte. De plus elle est similaire pour les deux types de guide pour un indice de réfraction inférieur à 1,46. Cependant pour un analyte d'indice 1,47 et 1,48, le guide de surface permet d'obtenir une séparation beaucoup plus importante. De la même manière que pour le BF33, la sensibilité augmente avec l'indice de réfraction de l'analyte. La région entre 1,47 et 1,48 est donc la gamme d'indice idéale pour avoir un plus grand décalage des résonances et une bonne sensibilité. Ces hypothèses étant toutefois basées sur la technique de l'accord de phase, elles doivent être vérifiées par des simulations de propagation. La figure suivante montre les résultats de simulations de propagation FIMMPROP (65 modes sélectionnés) et AFMM pour le guide de surface de $3\ \mu\text{m}$ d'ouverture et ce pour différentes longueurs de métal (or), d'épaisseur 50 nm.

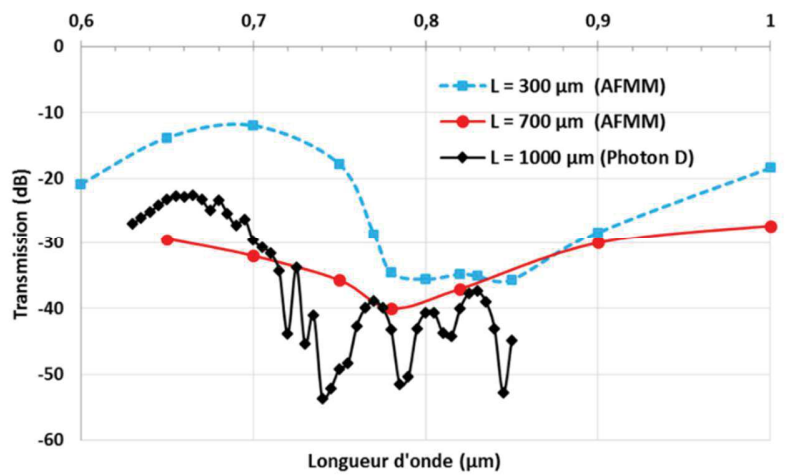


Figure 4.11 : Simulation de la transmission du guide de surface d'ouverture $W=3 \mu\text{m}$, pour différentes longueurs d'or et pour $n_a=1,47$

Le contraste dans le cas de l'étude d'une courbe de résonance plasmonique est défini par le rapport entre la valeur du minimum de transmission et la valeur du maximum. Si le contraste est élevé la transmission occupera une plage importante en dB, si le contraste est faible, alors elle ne fera que quelques dB hauteur. La figure 4.11 est un exemple de contraste faible, ce qui a pour conséquence que la résonance n'est presque pas visible pour $L = 1000 \mu\text{m}$ et $L = 700 \mu\text{m}$. Pour $L = 300 \mu\text{m}$, le contraste augmente mais reste encore faible par rapport aux résultats obtenus avec le BF33. Ce manque de contraste est probablement lié à des pertes plus importantes dans le cas de la structure sur GO14. Une étude des trois modes hybrides TM_0 , TM_1 et TM_2 de la structure montre que leurs atténuations en fonction de la longueur d'onde atteignent des valeurs plus importantes que dans le cas de la structure dans le BF33. L'interaction est donc a priori plus forte, non seulement pendant la résonance mais aussi en dehors de la résonance, réduisant ainsi le contraste.

La solution proposée est de réduire cette interaction en éloignant le guide et le métal grâce à l'enterrage sélectif. La figure suivante présente les résultats de simulation de propagation cette fois-ci pour les guides enterrés sélectivement et d'ouverture $1 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$, pour une longueur de métal (or) de $1100 \mu\text{m}$.

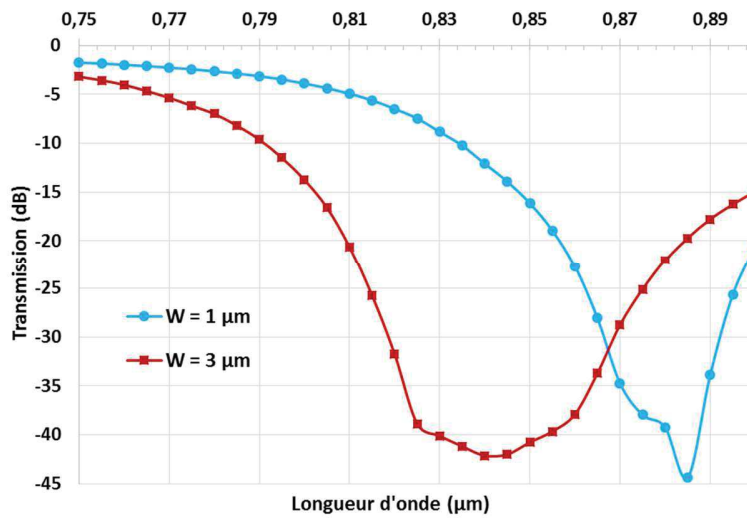


Figure 4.12 : Simulation de transmission pour les guides enterrés dans le GO14 et d'ouverture $W = 1 \mu\text{m}$ et $W = 3 \mu\text{m}$ pour $n_a=1,47$

Les deux résonances possèdent maintenant un contraste beaucoup plus important et les pertes restent inférieures à 5 dB hors de la résonance. L'enterrage permet donc d'optimiser l'interaction entre le guide d'injection et le guide plasmonique. Le décalage de résonance entre les deux ouvertures est de 40 nm, deux fois supérieure à la valeur prévue par l'accord de phase dans la figure 4.10, confirmant le fait que cette technique reste approximative. De plus, les résultats de propagation pour les guides de surface montrent également que l'accord de phase est moins adapté à un verre à fort Δn , où les interactions sont plus importantes et pour lequel il faut pouvoir prendre en compte la force du couplage. Les deux structures sont tout de même fabriquées et caractérisées, afin de confirmer l'avantage des guides enterrés sur les guides de surface.

Fabrication et caractérisation des dispositifs

Le procédé de fabrication est identique à celui présenté dans le chapitre 3, seuls quelques paramètres changent. Le substrat de verre GO14 est mis à dégazer pendant plusieurs jours dans l'étuve à vide à 200 °C. L'échange est fait pendant 4 min à 330 °C dans un bain contenant 20% de nitrate d'argent. Le masque utilisé est celui contenant les guides droits, identique à celui pour le BF33. L'enterrage sélectif est fait pendant 1h à 260°C sous un courant constant de 20 mA, ceci sont les valeurs standard pour enterrer les guides à 15 μm de profondeur [71]. Le chrome

et l'or sont ensuite déposés par pulvérisation cathodique dans la salle blanche de Grenoble. Dans le cas de l'échantillon avec guides de surface, une bande de métal de 500 μm est gravée, susceptible d'être raccourcie si elle est jugée trop longue.

Les premières mesures sont faites avec les guides de surface. Les mesures sont réalisées sur les mêmes bancs que le BF33. La référence est prise pour la polarisation TM avec l'air en superstrat. La puissance de la source est mise à 20% de la valeur maximale et est augmentée jusqu'à 70% : aucune résonance n'est observée car le signal TM est trop atténué. De nouveaux essais sont faits avec une longueur de métal d'environ 200 μm (en gravant l'or) mais les résultats sont les mêmes, le signal TM avoisine celui du bruit, confirmant la trop grande interaction entre le mode injecté et le mode plasmonique.

Les mesures suivantes sont faites avec l'échantillon contenant les guides enterrés sélectivement, dans un premier temps sur le guide d'ouverture 1 μm . La source supercontinuum est utilisée à 20% de sa puissance maximale. La figure suivante montre les résultats obtenus pour un analyte d'indice compris entre 1,43 et 1,48.

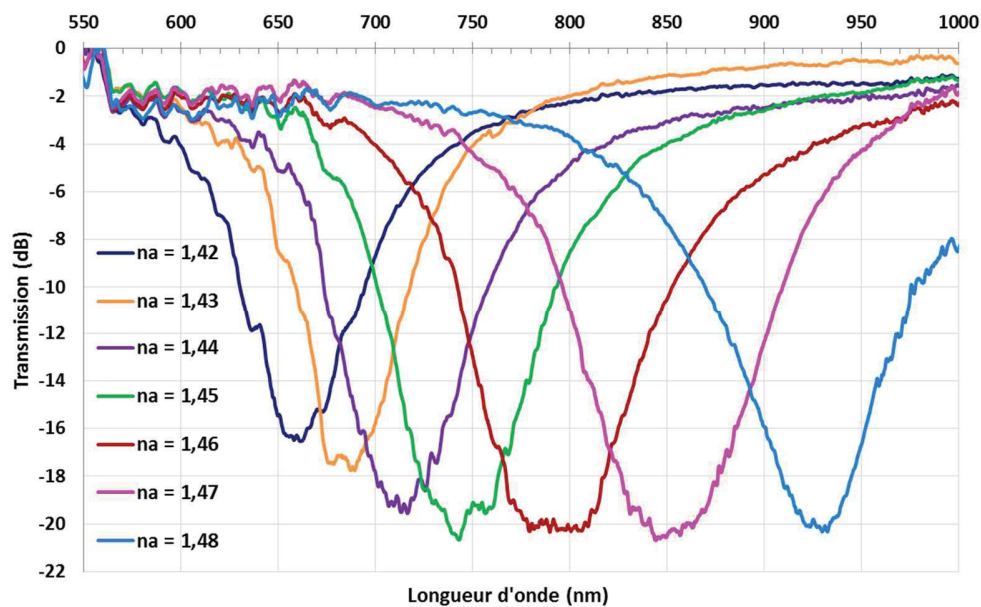


Figure 4.13 : Transmissions expérimentales obtenues pour $W = 1 \mu\text{m}$ et pour un indice de réfraction de l'analyte n_a compris entre 1,42 et 1,48.

Ces premières mesures confirment que l'enterrage permet de fixer l'interaction entre le mode guidé et le mode plasmonique à un niveau exploitable pour un capteur. De plus, elles montrent que le dispositif sur GO14 permet de travailler entre 600 nm et 1000 nm avec des analytes d'indice compris entre 1,42 et 1,48. La figure 4.14 présente la sensibilité en nm/RIU de la zone de détection pour le même guide, comparée à celle prédite par la technique de l'accord de phase (calculée grâce aux valeurs des positions des résonances de la figure 4.9 pour le guide enterré).

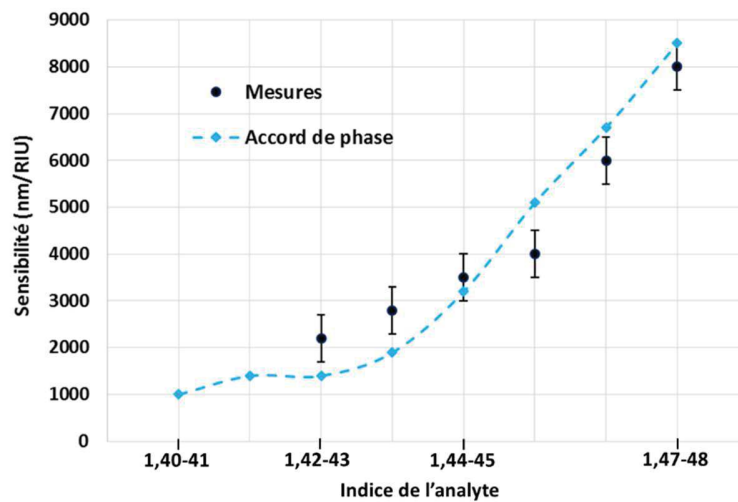


Figure 4.14 : Sensibilité théorique (calculée avec les courbes d'accord de phase) et sensibilité expérimentale pour un guide enterré d'ouverture $W = 1\mu\text{m}$

La sensibilité augmente avec l'indice de réfraction de l'analyte et est maximale entre 1,47 et 1,48 avec une valeur de 8000 nm/RIU. Pour un dispositif basé sur une zone de détection unique, le verre GO14 permet donc de compléter le BF33 en rendant accessibles d'autres indices de réfractions de l'analyte avec une sensibilité importante.

Dans un second temps, les mesures sont faites pour une même huile, $n_a = 1,47$, mais cette fois-ci pour différentes ouvertures de guide, afin de conclure quant aux possibilités multi-analyte du dispositif. La figure suivante présente les résultats expérimentaux obtenus.

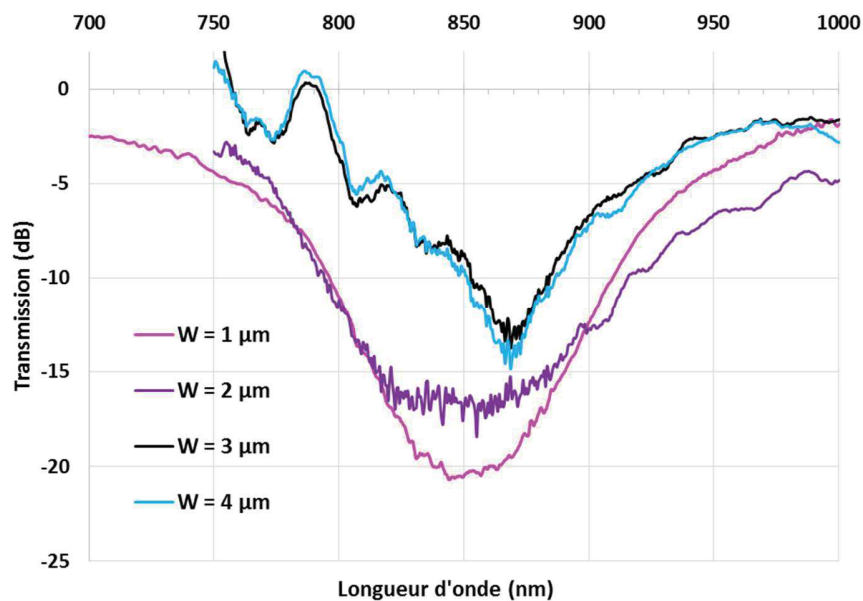


Figure 4.15 : Transmissions expérimentales pour un indice d'analyte $n_a = 1,47$ et différentes ouvertures $W = 1, 2, 3$ et $4 \mu\text{m}$

Le graphe ci-dessus permet de mettre en évidence un décalage de la résonance pour des ouvertures de guide plus élevées mais celui-ci est trop faible pour permettre de distinguer les deux résonances une fois les deux zones mises en cascade. De plus, il montre que les résonances pour $W = 3 \mu\text{m}$ et $W = 4 \mu\text{m}$ n'ont pas la même forme que les résonances pour $W = 1 \mu\text{m}$ et $W = 2 \mu\text{m}$ et ne sont pas aussi profondes.

Une hypothèse peut alors être énoncée en regardant la structure contenant le guide d'injection avec superstrat d'air et la structure utilisée pour l'accord de phase, constituée du guide sur substrat de verre avec du métal infini en superstrat. Il est mis en évidence dans le cas présent que les guides d'ouverture W supérieure à $2 \mu\text{m}$ de ces deux types de structures ne sont pas monomodes dans la gamme de longueur d'onde correspondant à la résonance. Or d'après la technique de l'accord de phase, la dispersion du mode du guide de verre avec métal infini en superstrat permet de positionner la résonance. Sa multimodalité implique donc l'apparition de nouvelles courbes de dispersion et donc de résonances supplémentaires. Au niveau de l'étude modale de la structure totale, cela équivaut dans le cas présent à l'apparition d'un troisième mode hybride TM_3 voire d'un quatrième mode hybride TM_4 . Une partie de la puissance injectée

peut alors être transmise à ces modes supplémentaires. La figure suivante montre les profils typiques des modes d'un guide ayant une ouverture W supérieure à $2\text{ }\mu\text{m}$, ainsi que les profils des modes hybrides obtenus lorsque le guide est également multimode avec du métal infini en superstrat.

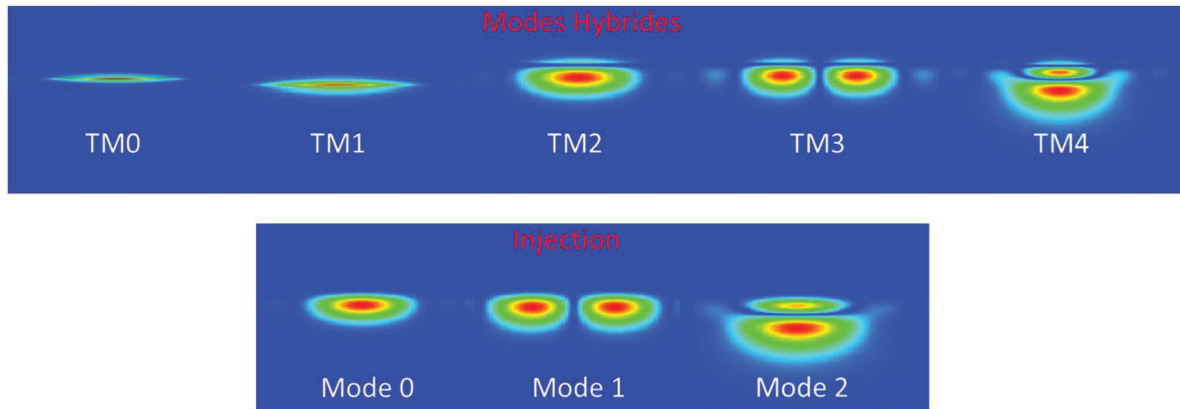


Figure 4.16 : Profil des modes de la structure totale sur GO14 pour une ouverture W supérieure à $2\text{ }\mu\text{m}$

Le couplage du Mode 0 du guide de verre de la zone d'injection (mode fondamental) sur les modes hybrides TM_3 et TM_4 est très faible (moins de 5%), cependant le couplage du Mode 1 de la zone d'injection est de plus de 80% sur TM_3 et celui du Mode 2 de plus de 80% sur TM_4 . Une zone d'injection possédant un guide multimode ne posera donc pas de problème tant que la zone de détection ne possède que les modes hybrides TM_0 , TM_1 et TM_2 . Si par contre le guide de la zone d'injection ainsi que le guide utilisé pour l'accord de phase deviennent multimodes, alors une partie de la puissance totale sera couplée sur les modes TM_3 et TM_4 , menant à une ou plusieurs résonances supplémentaires. Ce problème n'apparaît pas dans les simulations de propagation car le logiciel calcule la transmission en faisant le rapport de la puissance du mode fondamental en entrée sur la puissance du mode fondamental en sortie, ne prenant ainsi pas en compte les éventuels modes supplémentaires de la zone d'injection et de collection. La figure suivante présente la transmission obtenue par propagation FIMMPROP pour un guide d'ouverture $W = 3\text{ }\mu\text{m}$ dans le cas où le rapport est calculé en prenant en injection et collection le second mode du guide. Le résultat est superposé à la transmission déjà calculée et présentée à la figure 4.12, basée sur le mode fondamental.

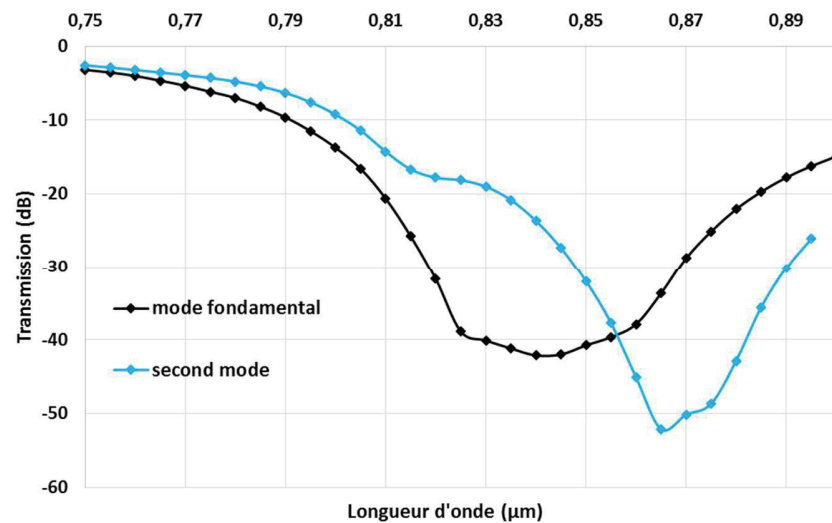


Figure 4.17 : Superposition des calculs de transmission pour $W = 3 \mu\text{m}$, en utilisant le mode fondamental puis le second mode du guide comme mode en injection et collection

Une seconde résonance apparaît, due au second mode injecté et collecté en sortie. Sa position étant décalée, le spectre de sortie ne correspond plus à une simple résonance. Ceci va dans le même sens que la littérature, qui rapporte un élargissement de la résonance dans le cas d'un guide multimode [112]. Les résonances observées à la figure 4.15 pour $W > 2 \mu\text{m}$ sont donc plus difficilement exploitables en l'état pour une détection multi-analyte.

Synthèse

Il a été montré grâce aux simulations de propagation qu'il était possible de décaler la résonance en utilisant des guides de dimensions différentes. Les résultats obtenus ne permettent cependant pour l'instant pas de conclure quant à l'utilisation des dimensions du guide sur GO14 pour créer une détection multi-analyte. Une des possibilités envisagée est l'utilisation d'un système additionnel pour ne retenir que le mode fondamental dans le guide d'injection. La puissance couplée sur les modes TM_3 et TM_4 serait alors très faible et ne perturberait pas la résonance.

4.3 Dimensionnement, fabrication et caractérisation du dispositif avec modification du mode plasmonique

4.3.1 Dimensionnement

Plusieurs métaux peuvent être utilisés autre que l'or pour fabriquer un guide plasmonique, parmi eux l'argent, l'aluminium et le cuivre. L'argent et l'or sont les matériaux les plus utilisés en SPR dans le visible, l'argent pour ses faibles pertes et l'or pour son caractère inerte [77]. Le cuivre présente des caractéristiques similaires à l'or mais il est facilement sujet à l'oxydation et à la corrosion [113]. Bien que l'aluminium permette d'accéder à une large gamme d'indice de l'analyte et soit stable grâce à sa couche d'oxyde, celui-ci donne des résonances plus larges et des sensibilités plus basses [113]. Une zone de détection utilisera donc une couche d'or, et l'autre une couche d'argent.

La démarche de dimensionnement est la même que celle utilisée pour le dispositif sur BF33 à une seule zone de détection. La figure suivante présente les indices effectifs des modes plasmoniques en fonction de la longueur d'onde, pour différentes valeurs de n_a , et ce pour l'argent et pour l'or. Le guide optique est identique à celui dimensionné pour une zone unique (guide échangé pendant 30 min à travers une ouverture de masque de $0,8\mu\text{m}$). Deux courbes sont tracées pour l'accord de phase : celle du mode dans le guide avec de l'or infini comme superstrat et celle du mode dans le guide avec de l'argent comme superstrat, permettant alors de déterminer les positions des résonances dans les deux cas.

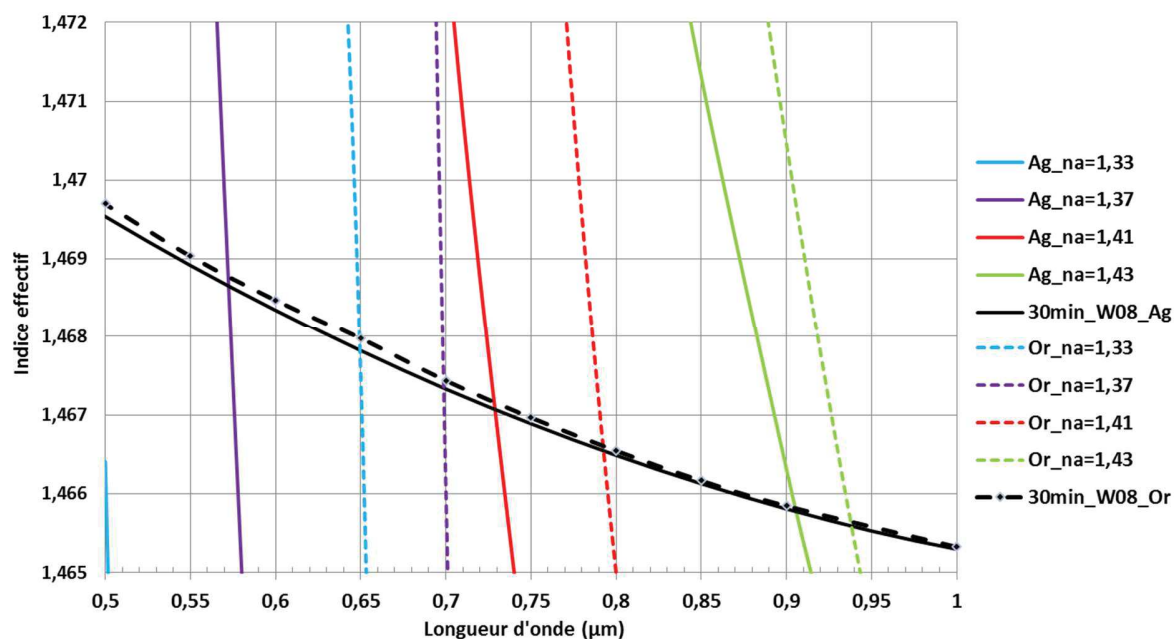


Figure 4.18 : Courbes de dispersion des modes plasmoniques pour l'or et pour l'argent superposées à celles pour un guide échangé dans le BF33 à travers une ouverture de $0,8\mu\text{m}$

Les dispersions des guides pour l'or et pour l'argent sont très proches. L'utilisation de l'argent décale le point de fonctionnement vers les plus faibles longueurs d'onde, et ce quel que soit l'indice de réfraction de l'analyte. L'argent donne accès à une gamme d'indice d'analyte entre 1,35 et 1,43. La figure 4.19 présente les positions des résonances pour les différents analytes, et ce pour l'or et l'argent, basé sur les résultats de la figure précédente. Le but ici est d'identifier la plage de fonctionnement d'un système qui serait basé sur deux zones de détection, l'une avec de l'or et l'autre avec de l'argent.

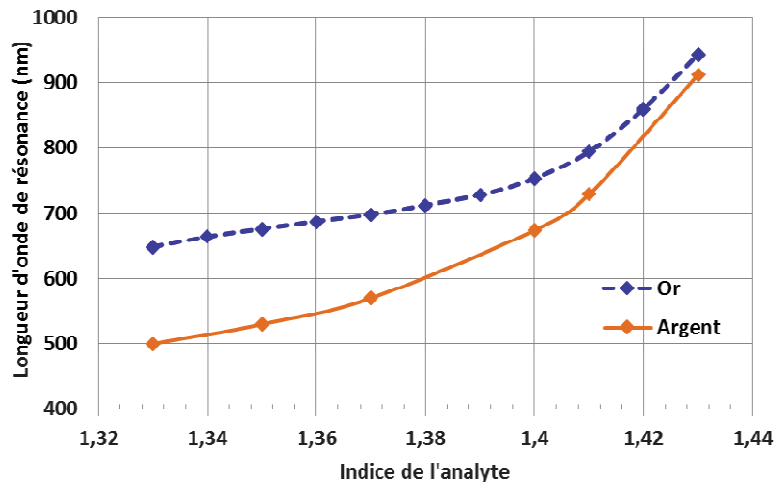


Figure 4.19 : Position théorique de la résonance pour un système basé sur l'or et sur l'argent en fonction de l'indice de réfraction de l'analyte. Basé sur la technique de l'accord de phase.

La figure montre tout d'abord que les zones où les courbes sont les plus pentues, c'est-à-dire les zones de sensibilité maximale (à quel point la résonance se décale pour une variation d'indice de l'analyte, en nm/RIU), sont les mêmes pour l'or et pour l'argent, placées autour de 1,4-1,42. La seconde information importante est que le décalage entre les résonances or et argent dépend de l'indice de réfraction de l'analyte. Ainsi les résonances seront décalées de presque 150 nm pour une détection dans l'eau (1,33), contre 30 nm pour une détection dans un milieu d'indice 1,43. Les biocapteurs typiques en biologie proposent de détecter des variations de l'indice de réfraction de l'analyte en volume de l'ordre de 10^{-4} RIU. Avec une sensibilité de 6000 nm/RIU, le décalage d'une résonance lié à la variation de l'indice de l'analyte de 10^{-4} RIU correspond à 0,6 nm. Ce décalage pour une seule résonance est bien inférieur à celui qui existera entre les deux résonances issues des deux zones de détection différentes, les signaux ne se chevaucheront donc a priori pas. Bien sûr, cette constatation n'est basée que sur la technique d'accord de phase, elle reste à être confirmée expérimentalement. De plus la largeur des résonances devra être également prise en compte.

Une simulation de propagation FIMMPROP est entreprise afin de confirmer les résultats de l'accord de phase et fixer les valeurs des longueurs de métal. La simulation est tout d'abord faite pour les deux zones séparément (65 modes calculés pour la zone de détection avec l'or et 40

modes pour la zone de détection avec or l'argent). La figure 4.20 présente les résultats de simulation pour les deux zones possédant les mêmes dimensions de guide (30 min , $W = 0,8 \text{ }\mu\text{m}$), un indice d'analyte n_a égal à 1,41, une couche de métal d'épaisseur $e_{\text{or}} = e_{\text{argent}} = 50 \text{ nm}$ et de longueur $L_{\text{or}} = L_{\text{argent}} = 1000 \text{ }\mu\text{m}$.

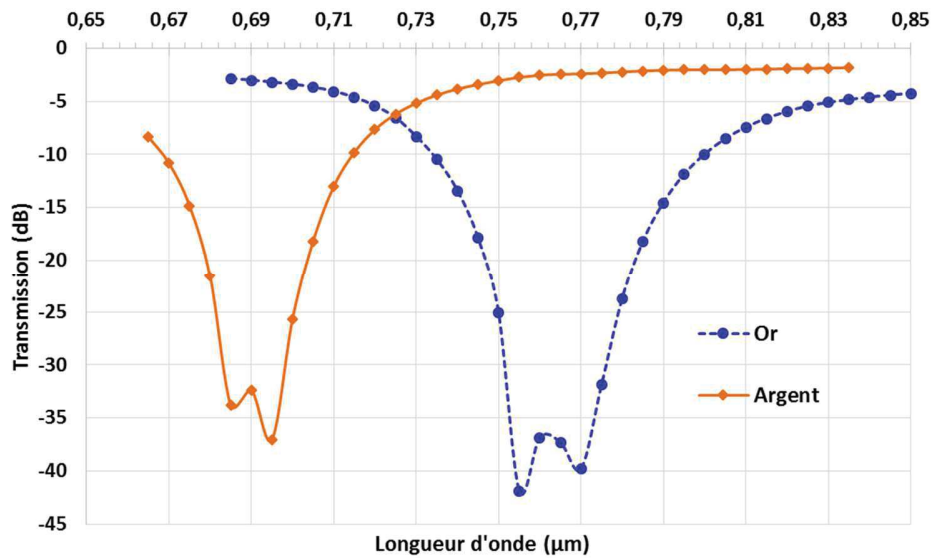


Figure 4.20 : Résultat de la simulation de propagation pour dans les deux cas un métal d'épaisseur 50 nm et de longueur 1000 μm et pour un analyte d'indice 1,41

Les résultats pour les deux zones séparées donnent pour l'argent une longueur d'onde de résonance autour de 690 nm et pour l'or une longueur d'onde autour de 760 nm. Les deux résonances sont donc décalées de 70 nm, valeur très proche des 65 nm prévus par la technique de l'accord de phase. La figure suivante correspond à la simulation de propagation FIMMPROP avec cette fois-ci les deux zones en cascade espacées de 1000 μm et basée sur le calcul de 50 modes, gardant toutes les autres grandeurs identiques.

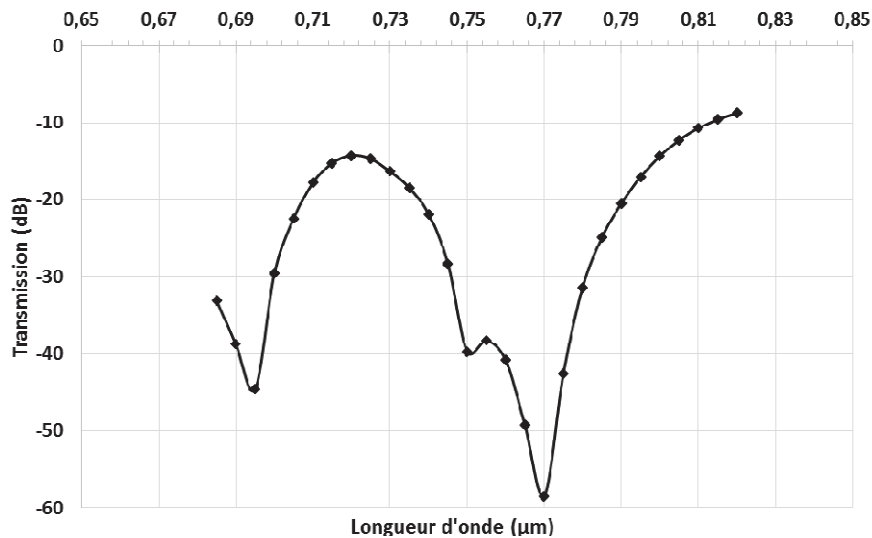


Figure 4.21 : Simulation de propagation pour deux zones métallisées (or et argent) en cascade de paramètres identiques aux structures étudiées dans la figure 4.20

Les résonances sont toujours présentes et se situent à la même longueur d'onde qu'à la figure 4.20. Cependant, les pertes globales sont beaucoup plus élevées lorsque les deux zones sont mises en cascade, avec une ligne de base passant de en moyenne - 2 dB à - 15 dB, résultant de l'addition des pertes dues à l'or et des pertes dues à l'argent. Ceci risque de poser un problème lors des mesures expérimentales. Toutefois ce modèle comportant plusieurs approximations, il nous a semblé intéressant de tout de même tenter de fabriquer ce dispositif.

4.3.1 Fabrication et caractérisation du dispositif

La figure ci-dessous représente le dispositif fabriqué.

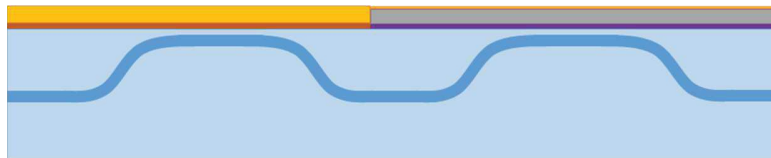


Figure 4.22 : Schéma de l'échantillon avec guide enterré sélectivement et couches d'or (gauche) et d'argent (droite).

Fabrication

L'échantillon est créé avec le masque des guides droits présenté dans le chapitre 3. L'enterrage est fait avec les mêmes paramètres que ceux choisis pour l'échantillon sur BF33 pour une seule zone de détection présenté également dans le chapitre 3. La seule différence est que deux écrans doivent être utilisés afin de créer deux zones distinctes où le guide est en surface, comme le montre la figure 4.22. La longueur du guide en surface en contact avec la couche d'or est la même que pour l'échantillon fabriqué dans le chapitre 3 étant donné que le dimensionnement est identique. Le dimensionnement de la longueur du guide en surface en contact avec la couche d'argent se base sur le calcul de la partie imaginaire de l'indice effectif du mode plasmonique, représentant les pertes liées au métal et proportionnelle au rapport $\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2}$ [114] [76]. La figure suivante présente l'évolution du rapport des permittivités $\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2}$ en fonction de la longueur d'onde, et ce pour l'or et pour l'argent. ε_i correspond à la partie réelle de la permittivité du métal tandis que ε_r correspond à la partie imaginaire de la permittivité du métal. Leurs valeurs en fonction de la longueur d'onde sont tirées de [88].

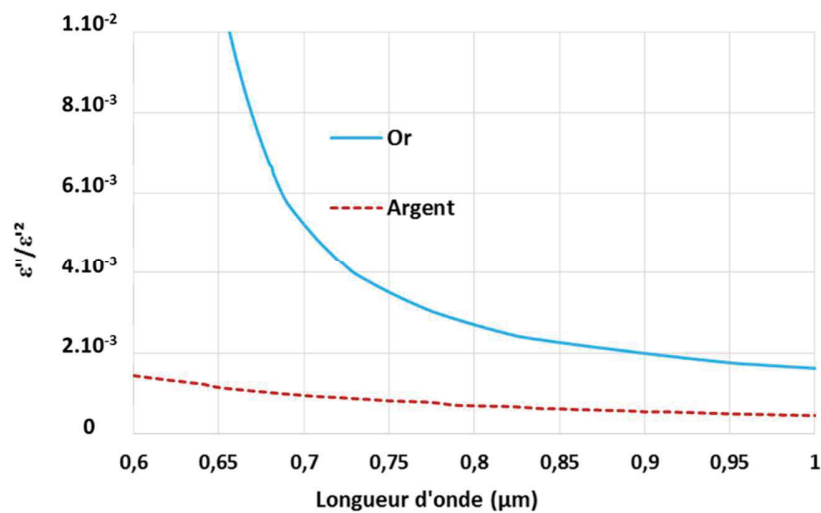


Figure 4.23 : Rapport des parties imaginaire et réelle des permittivités de l'or et de l'argent en fonction de la longueur d'onde

Il est clair que les pertes engendrées par l'argent sont inférieures à celle de l'or. La valeur du rapport $\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2}$ de l'argent correspond en moyenne à 30 % du rapport $\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2}$ de l'or. Cette constatation entre en contradiction avec les simulations de propagation de la figure 4.20 qui indiquent plutôt de prendre une longueur d'argent inférieure à celle de l'or. Cependant, les résultats expérimentaux sur les deux échantillons du chapitre 3 ont montré que les simulations de propagation ne permettaient pas de déterminer correctement la profondeur de la résonance. Le choix repose donc sur les données de la figure 4.23. Étant donné les incertitudes par rapport à l'expérience, la longueur d'interaction est fixée à 150 % de celle de l'or. En effet, comme pour l'échantillon du chapitre 3 sur BF33 avec guide enterré sélectivement, il sera aisé de diminuer la longueur de la couche de métal en la gravant si elle est trop grande, par contre il ne sera pas possible d'augmenter la longueur du guide en surface si elle est trop faible.

Le dépôt d'or sur la première zone est identique à celui de l'échantillon basé sur le guide enterré sélectivement du chapitre précédent. Le dépôt de la couche d'argent se fait dans les salles blanches de l'université de Sherbrooke par évaporation e-beam. Le procédé a été mis en place par Vincent Chabot lors de sa thèse au laboratoire de biophotonique [115]. Une couche de nickel de 3 nm est déposée sur le verre afin d'augmenter l'adhésion du métal. Une couche de 45 nm d'argent est ensuite déposée suivie d'une couche de 5 nm d'or afin de passiver la surface. Des techniques chimiques existent également pour passiver la surface d'argent (utilisation de solutions de thiols par exemple [116]) mais le dépôt d'or reste le plus simple et le plus efficace dans le cas présent. En effet la machine d'évaporation possède quatre creusets, parfaitement adaptés à des dépôts multicouches. La température de dépôt n'excède pas 50°C. La figure suivante montre une photo de l'échantillon fabriqué.

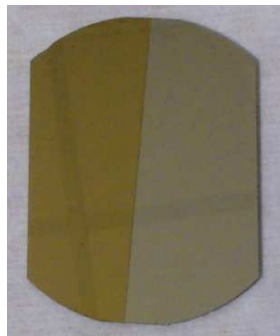


Figure 4.24 : Photo de l'échantillon 3 sur BF33

Caractérisation

La moitié basse de l'échantillon est coupée entre les deux métaux pour pouvoir tester la zone d'argent séparément. La moitié haute est utilisée pour étudier les deux zones en cascades.

L'analyse spectrale est menée dans les deux cas selon la même procédure que celle décrite dans le chapitre précédent.

Les premières mesures sont faites sur la partie de l'échantillon possédant les deux zones en cascade. Aucun signal exploitable n'a été obtenu. En effet, le signal, visible en sortie de l'échantillon lorsque le polariseur est en TE, s'effondre dans le bruit une fois en TM, même avec la source supercontinuum à 70 % de sa puissance maximale (au-delà, les guides sont brûlés). Les pertes sont donc trop importantes, ce qui confirme les résultats de simulation.

Les secondes mesures sont faites sur la partie de l'échantillon ne contenant que l'argent, d'une longueur totale de 2 cm. La puissance de la source à supercontinuum est à 30 % de son maximum et le temps d'intégration est autour de 100 ms. La figure suivante présente les spectres obtenus pour différentes valeurs du superstrat.

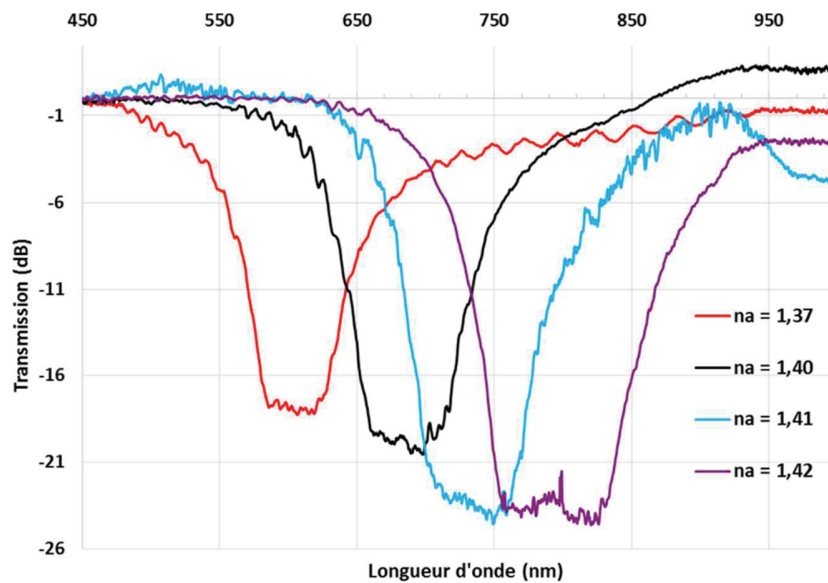


Figure 4.25 : Spectres expérimentaux obtenus pour un guide d'ouverture $0,8 \mu\text{m}$ et une couche d'argent de 45 nm passivée par 5 nm d'or

De même que pour les autres échantillons, la partie du signal au-dessus de zéro est due au fait que la référence utilisée est arbitraire. La gamme dynamique des courbes est d'un peu plus que 20 dB. La largeur de la résonance à mi-hauteur pour $n_a=1,41$ est d'environ 100 nm, comme pour l'or.

Afin d'estimer le décalage de la résonance entre les deux zones de détection, il est possible de superposer les résultats expérimentaux obtenus pour l'échantillon d'argent avec les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre 3 pour l'échantillon basé sur un guide enterré et utilisant une couche d'or. La figure suivante présente cette comparaison.

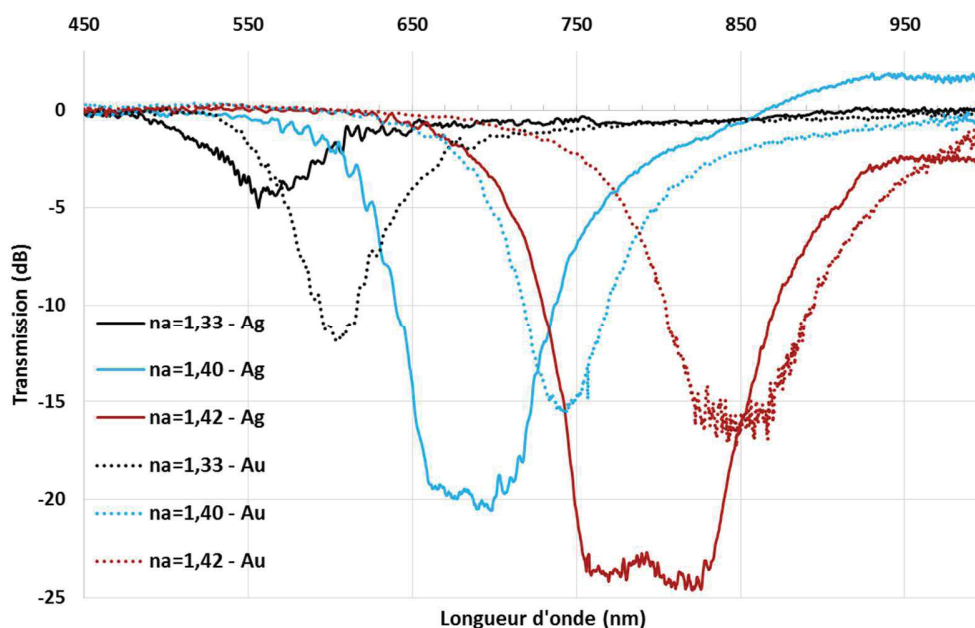


Figure 4.26 : Superposition des résultats expérimentaux obtenus pour l'or et pour l'argent séparément, pour un guide enterré sélectivement caractérisé dans les mêmes conditions

Les résonances plasmoniques dues à l'argent sont en moyenne décalées de 50 nm vers les longueurs d'ondes plus courtes par rapport à celles dues à l'or. Elles sont aussi plus profondes de 7 dB en moyenne et légèrement plus larges en considérant la largeur à mi-hauteur. Ceci implique que les pertes sont plus importantes pour l'argent, ce qui n'est pas surprenant étant donné que les dimensions de la couche n'ont pas été encore optimisées et que l'argent est passivé avec une couche supplémentaire d'or.

4.3.1 Comparaison avec les résultats théoriques

Comparaison avec les simulations de propagation

La figure suivante propose la superposition des résonances expérimentales pour un indice d'analyte de 1,41 avec celles obtenus par simulation de propagation dans la figure 4.20.

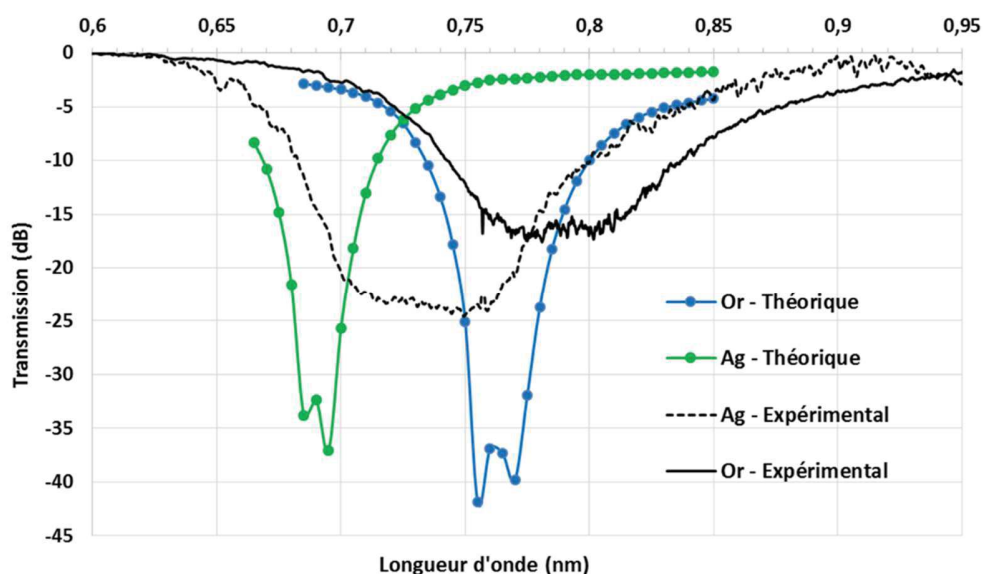


Figure 4.27 : Comparaison des résonances expérimentales et des résonances obtenues par simulation de propagation pour un indice de réfraction de l'analyte $n_a=1,41$

La différence entre les positions et les profondeurs des résonances théoriques et expérimentales n'est pas étonnante car elle rappelle que les conditions de simulations sont en fait assez éloignées des paramètres de fabrication. En effet, la simulation de propagation est tout d'abord basée sur un guide de surface étant donné que les constantes nécessaires au programme traitant l'enterrage dans le BF33 ne sont pas encore caractérisées. En découle le fait que la longueur d'interaction de 1000 μm dans la simulation n'est pas identique à celle prise en réalité (plus proche de 2 mm pour l'or et 4 mm pour l'argent). Enfin les simulations ne prennent pas en compte les couches métalliques d'accroche et de passivation, ce qui néglige une partie des pertes.

Comparaison avec la technique d'accord de phase

La comparaison des sensibilités pour l'argent seul, obtenues par la technique de l'accord de phase et calculées expérimentalement sont présentées dans la figure suivante.

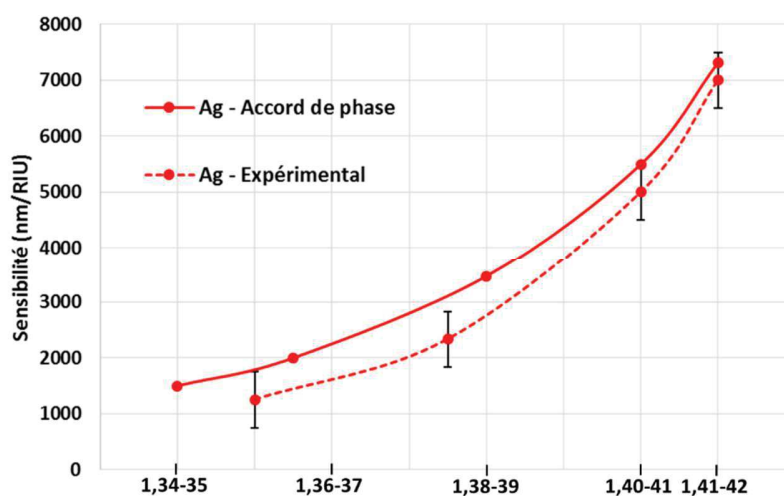


Figure 4.28 : Sensibilité de l'argent théorique (calculé par la technique de l'accord de phase) et sensibilité expérimentale

La tendance de l'augmentation de la sensibilité avec la longueur d'onde est bien représentée par l'accord de phase. Les valeurs de sensibilité théoriques et expérimentales sont proches aux incertitudes près. Elles sont également très proches des valeurs de sensibilités trouvées pour l'or dans le chapitre précédent.

La technique de l'accord de phase avait également permis de calculer le décalage en longueur d'onde entre les résonances pour l'or et pour l'argent pour un même analyte. La figure suivante superpose les résultats de la figure 4.19 avec les résultats expérimentaux.

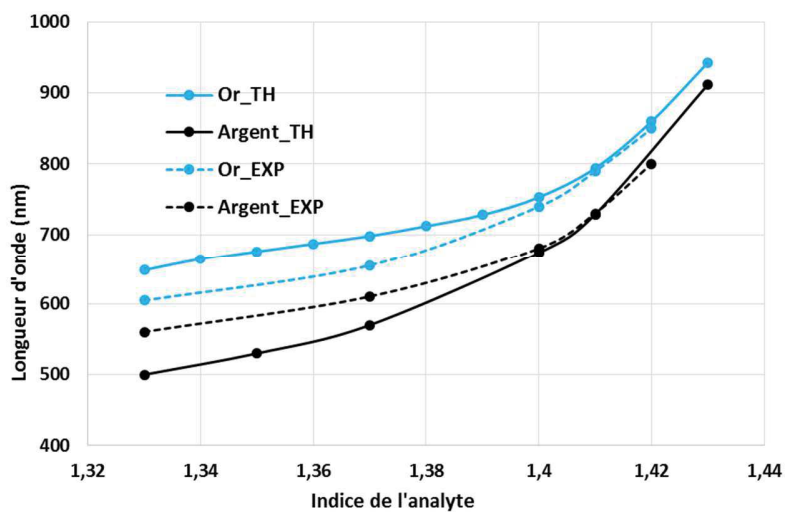


Figure 4.29 : Position théorique et expérimentales des résonances pour l'or et pour l'argent

La figure montre que les résonances expérimentales pour l'argent ont des longueurs d'onde plus hautes que celles calculées avec l'accord de phase, surtout pour les plus faibles indices de réfraction de l'analyte. La tendance est similaire pour l'or, où les résonances expérimentales sont situées au-dessus des résonances théoriques. Il en découle que le décalage entre les deux résonances est beaucoup plus constant que prévu, comme le montre la figure ci-dessous.

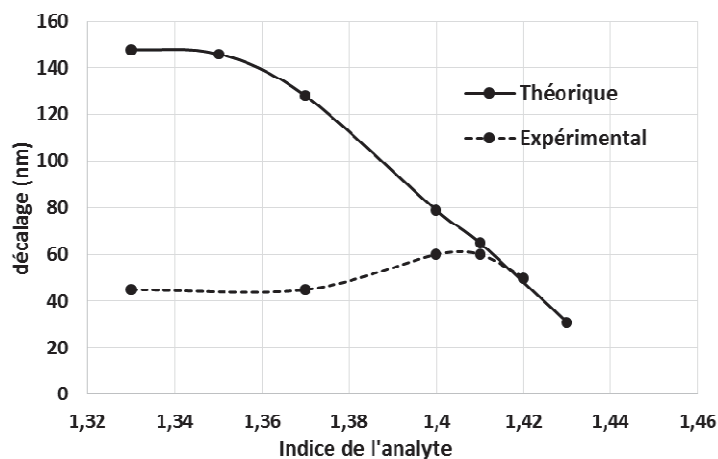


Figure 4.30 : Décalage de la position des résonances pour l'or et pour l'argent

Au lieu d'avoir un décalage compris entre 30 nm et jusqu'à 150 nm pour un indice d'analyte de 1,33, le décalage entre les résonances liées à l'argent et à l'or est proche de 50 nm quel que soit l'indice de l'analyte. Il existe plusieurs raisons possibles à cette différence, dont en particulier la présence des couches d'accroche et de passivation non prises en compte dans les simulations. Ceci implique d'un côté une séparation moins efficace des résonances pour les analytes d'indices les plus bas mais de l'autre une contrainte moins importante étant donné que le décalage entre les résonances n'est pas aussi dépendant de l'indice de l'analyte que prévu.

4.3.1 Synthèse des résultats

Les simulations de propagation montrent qu'il est donc possible d'utiliser deux métaux différents pour créer une détection multi-analyte dans un milieu commun dont l'indice de réfraction se situe entre 1,33 et 1,43 au moins. Bien que le dispositif fabriqué avec les deux zones en cascade présente trop de pertes, les premiers résultats sur la zone argent sont encourageants pour la suite. La suite du projet consistera donc à optimiser le dispositif afin de minimiser les pertes globales, tant au niveau théorique que expérimental (procédé de fabrication).

4.4 Conclusion

Deux techniques de détection multi-analyte ont été testées : la modification de l'indice effectif du guide de verre en jouant sur ses dimensions et la modification de l'indice effectif du mode plasmonique avec des métaux de nature différente. Les deux pistes ont donné des résultats encourageants.

Les simulations sur l'échantillon basé sur le GO14 ont montré qu'un décalage de résonance existait entre deux guides de dimensions différentes. Ce décalage dépend de l'indice de réfraction de l'analyte, compris entre 1,42 et 1,48, et est estimé à 40 nm pour un indice moyen de l'analyte de 1,47. Les simulations ainsi que les expériences sur l'échantillon basé sur l'argent et l'or ont montré qu'il existait également un décalage entre les résonances des deux zones, d'en moyenne 50 nm pour un analyte d'indice de réfraction compris entre 1,33 et 1,43.

Les deux dispositifs profitent de l'enterrage sélectif du guide pour la libération de la surface et la protection du guide. Chaque technique a ensuite ses points forts. Le dispositif sur GO14 utilisant la modification du guide présente les avantages de la simplicité des étapes de fabrication et de la grande sensibilité pour un analyte d'indice de réfraction 1,47. Le dispositif sur BF33 utilisant la modification du mode plasmonique utilise un verre bas coût et permet une détection dans l'eau. Pour l'instant, celui-ci semble posséder plus d'atouts que le dispositif sur GO14 étant donné qu'il permet d'obtenir un décalage entre les résonances plus important et indépendant de l'indice de réfraction de l'analyte. Toutefois les étapes d'optimisation permettront de trancher de manière certaine. Il sera en effet important d'améliorer les modèles de simulation ainsi que les procédés de fabrication afin d'obtenir des meilleures performances pour les deux échantillons. Le principal objectif pour le dispositif sur BF33 est l'optimisation des dimensions afin de réduire les pertes lorsque les deux zones de détection sont mises en cascade. Il sera également possible d'optimiser les couches de métal pour obtenir des résonances plus fines et ainsi faciliter le traitement du signal. Pour ce qui est du dispositif sur GO14, il s'agit tout d'abord de dimensionner et tester un nouvel élément d'optique intégrée, comme par exemple un taper, permettant de ne coupler la puissance que dans le mode fondamental de la structure. Dans les deux cas, il faudra par la suite caractériser les dispositifs pour la détection de volume et la détection de surface.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce document, nous avons présenté le dimensionnement, la fabrication et la caractérisation de différents dispositifs intégrés, combinant la résonance plasmonique de surface et l'optique intégrée et destinés à la détection de cinétique de réaction biologique en surface.

Le premier chapitre a permis de présenter l'état de l'art concernant ces biocapteurs, les besoins exprimés dans les domaines de la biologie et de justifier les choix technologiques faits. Le second chapitre a introduit le principe de fonctionnement du capteur étudié, ainsi que les outils de simulation utilisés pour le dimensionnement. Dans le chapitre 3, le dimensionnement, la fabrication et la caractérisation de deux dispositifs fonctionnels pour la détection mono-analyte sur une large gamme dynamique d'indices de réfraction allant de 1,33 à 1,48 sont détaillés. Les deux sont basés sur la mesure d'une résonance plasmonique entre 600 nm et 1000 nm à l'aide d'un analyseur de spectre portable et respectent le cahier des charges établi dans le premier chapitre. Le premier dispositif a été réalisé sur un verre de grande distribution (BF33), robuste et biocompatible, opérant dans la gamme d'indice d'analyte entre 1,33 et 1,43. Sa sensibilité volumique atteint 6000 nm/RIU pour une détection entre 1,41 et 1,42, équivalent théoriquement à une résolution de $1,6 \cdot 10^{-5}$ RIU. Le second dispositif est fabriqué sur un verre dédié à l'optique intégrée (GO14) permettant d'atteindre des indices d'analyte plus élevés, jusqu'à 1,48 pour une détection de spectres en dessous 1000 nm. Sa sensibilité volumique s'élève jusqu'à 8000 nm/RIU pour une détection entre 1,47 et 1,48, équivalent théoriquement à une résolution de $1,25 \cdot 10^{-5}$ RIU. Les deux dispositifs disposent de guides enterrés sélectivement, leur donnant plusieurs avantages dont la protection du guide en dehors de la zone d'interaction, la diminution des étapes de fabrication et l'adaptabilité à un futur packaging, les guides enterrés facilitant le collage de fibres en entrée et en sortie du substrat de verre. La libération d'une partie de la surface est également un point important pour ces briques SPR qui sont destinées à terme à être combinées avec d'autres techniques de détection. La large gamme d'indices pour l'analyte donne le choix en termes d'application. Une démarche de dimensionnement en deux étapes a été proposée afin de rapidement évaluer les paramètres du dispositif en fonction de l'analyte visé. Ainsi, une première étape approximative (accord de phase) a permis de choisir un guide

optique adapté et d'estimer la sensibilité du système dans cette configuration. La seconde étape par simulation numérique (FIMMWAVE et AFMM) a permis de déterminer de manière plus fine les dimensions de la couche de métal avant la fabrication.

Le projet s'est penché dans le dernier chapitre sur le potentiel des dispositifs SPR intégrés sur verre pour la détection multi-analyte. Deux solutions ont été proposées et étudiées, la première étant basée sur la modification des guides d'onde fait par échange d'ion (dimensions et segmentation) et la seconde sur l'utilisation de différents métaux. Deux dispositifs ont été ainsi dimensionnés, fabriqués et testés. Le dispositif basé sur la première technique et sur un substrat de verre spécialisé (GO14) a pour points forts la simplicité des étapes de fabrication et de la grande sensibilité pour un analyte d'indice de réfraction 1,47. Le dispositif basé sur la seconde technique a pour avantage d'utiliser un substrat de verre bas coût (BF33) et de permettre une détection dans l'eau. Il permet également d'obtenir un décalage entre les résonances plus important que le premier dispositif et indépendant de l'indice de réfraction de l'analyte. Les prochaines étapes d'optimisation théoriques et expérimentales permettront de conclure sur la comparaison des deux techniques, et éventuellement leur association.

La contribution originale de ce travail concerne deux aspects. Le premier correspond à la fabrication de deux dispositifs fonctionnels pour la détection entre 1,33 et 1,48 avec deux zones de sensibilité maximale autour de 1,41 et 1,48. Ces sensibilités sont du même niveau sinon supérieures à celles trouvées dans la littérature, pour un dispositif SPR intégré basé sur la modulation en longueur d'onde. Le dispositif est également compatible avec d'autres techniques de détection grâce à l'utilisation d'un substrat de verre et grâce à l'enterrage du guide pour libérer la surface. Le second aspect de la contribution concerne l'étude de la détection multi-analyte avec les dispositifs SPR intégrés sur verre. Dans un premier temps, le potentiel de l'échange d'ions, déjà connu dans la littérature pour les systèmes mono-analytes, a été étudié pour un dispositif multi-analyte et un premier échantillon a été fabriqué afin d'exploiter au maximum les capacités cette technologie, ce qui n'a encore jamais été fait à notre connaissance. Dans un second temps, un dispositif basé sur différents métaux a été dimensionné, fabriqué et testé. La fabrication et la caractérisation d'un tel dispositif pour la détection multi-analyte n'a encore jamais été montré à notre connaissance.

Les deux dispositifs mono-analytes sont déjà fonctionnels et caractérisés pour une détection volumique. Dans la suite anticipée des travaux, ils devront être maintenant testés expérimentalement avec des entités biologiques de type ADN ou protéines afin d'évaluer leur performances pour la détection de surface avec des cibles biologiques réelles. Il sera également intéressant d'ajouter une partie de traitement du signal afin d'améliorer la résolution du système. De plus, les outils de simulation pourront aussi être améliorés afin d'être au plus près de la réalité lors de l'adaptation du dispositif à une application en particulier. Le dispositif multi-analyte sur BF33 devra être optimisé afin de réduire les pertes engendrée par la mise en cascade des deux zones de détection, tandis que le dispositif sur GO14 devra être adapté afin d'assurer une injection monomode. Dans les deux cas, les couches de métal pourront être optimisées pour obtenir des résonances plus fines et ainsi faciliter le traitement du signal. Il faudra par la suite, de la même manière que pour les dispositifs mono-analytes, étudier les performances pour la détection de surface.

Le projet a donc proposé plusieurs dispositifs fonctionnels pour la détection mono-analyte, et ouvre différentes pistes encourageantes pour la suite de la détection multi-analyte avec dispositif SPR intégré sur verre.

Publications :

- S. de Bonnault, D. Bucci, P. . J. Zermatten, P. G. Charette, and J. E. Broquin, "Hybrid metallic ion-exchanged waveguides for SPR biological sensing," in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2015.
- Deux articles en rédaction, un sur les résultats sur GO14 et un sur les résultats sur BF33

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Mairhofer, K. Roppert, and P. Ertl, "Microfluidic Systems for Pathogen Sensing: A Review," *Sensors*, vol. 9, no. 6, pp. 4804–4823, Jun. 2009.
- [2] S. G. Patching, "Surface plasmon resonance spectroscopy for characterisation of membrane protein-ligand interactions and its potential for drug discovery," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1838, no. 1 Pt A, pp. 43–55, 2014.
- [3] K. E. Petersen, "Fabrication of an Integrated, Planar Silicon Ink-Jet Structure," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-26, no. 12, pp. 1918–1920, 1979.
- [4] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer, "Miniaturized Total Chemical Analysis Systems : a Novel Concept for Chemical Sensing," *Sensors Actuators B*, vol. 1, pp. 244–248, 1990.
- [5] D. Erickson and D. Li, "Integrated microfluidic devices," *Anal. Chim. Acta*, vol. 507, no. 1, pp. 11–26, Apr. 2004.
- [6] S.-Y. Yang, K.-Y. Lien, K.-J. Huang, H.-Y. Lei, and G.-B. Lee, "Micro flow cytometry utilizing a magnetic bead-based immunoassay for rapid virus detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 4, pp. 861–8, Dec. 2008.
- [7] G. S. Fiorini and D. T. Chiu, "Disposable microfluidic devices : fabrication , function , and application," *Biotechniques*, vol. 38, no. 3, pp. 429–446, 2005.
- [8] R. P. Baldwin, T. J. Roussel, M. M. Crain, V. Bathlagunda, D. J. Jackson, J. Gullapalli, J. A. Conklin, R. Pai, J. F. Naber, K. M. Walsh, and R. S. Keynton, "Fully Integrated On-Chip Electrochemical Detection for Capillary Electrophoresis in a Microfabricated Device," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 15, pp. 3690–3697, 2002.
- [9] P. . Patel, V. Mishra, and A. S. Mandloi, "Optical Biosensors: Fundamentals & Trends," *J. Eng. Res. Stud.*, vol. I, no. I, pp. 15–34, 2010.
- [10] R. Béland, J. Cloarec, E. Southeyrand, P. Charette, Y. Chevolot, and V. Aimez, "Fabrication process of an integrated biosensor composed of a SPR transducer coupled to a microcalorimetric sensor," in *LIA2011 LN2*, 2011, vol. 206, no. 2009.
- [11] B. S. Ferguson, S. F. Buchsbaum, J. S. Swensen, K. Hsieh, X. Lou, and H. T. Soh, "Integrated Microfluidic Electrochemical DNA Sensor," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 15, pp. 6503–6508, 2009.
- [12] J. Heo and S. Z. Hua, "An Overview of Recent Strategies in Pathogen Sensing," *Sensors*, vol. 9, no. 6, pp. 4483–4502, Jun. 2009.

- [13] S. Balslev, a M. Jorgensen, B. Bilenberg, K. B. Mogensen, D. Snakenborg, O. Geschke, J. P. Kutter, and A. Kristensen, "Lab-on-a-chip with integrated optical transducers.," *Lab Chip*, vol. 6, no. 2, pp. 213–217, Feb. 2006.
- [14] Stewart E. Miller, "Integrated Optics : An Introduction," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 48, pp. 2059–2069, 1969.
- [15] J.-E. Broquin, "Glass integrated optics: state of the art and position toward other technologies," in *Proceedings of SPIE*, 2007, vol. 6475, pp. 647507–647513.
- [16] T. Izawa and H. Nakagome, "Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 21, pp. 584–586, 1972.
- [17] G. H. Chartier, P. J. R. Laybourn, and A. Girod, "Masking Process for Double-Ion-Exchanged Glass Optical Waveguides," *Electron. Lett.*, vol. 22, no. 17, pp. 925–926, 1986.
- [18] M. L. Huggins, "The Refractive Index of Silicate Glasses as a Function of Composition," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 30, pp. 495–504, 1940.
- [19] L. Onestas, "Intégration verticale d'une fonction dichroïque en optique intégrée sur verre : Application à un duplexeur pompe/signal pour amplificateur optique hybride," Institut National Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [20] J. R. Webster, M. A. Burns, D. T. Burke, and C. H. Mastrangelo, "Monolithic Capillary Electrophoresis Device with Integrated Fluorescence Detector," *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 7, pp. 1622–1626, 2001.
- [21] G. Grynkiewicz, M. Poenie, and R. Y. Tsienb, "A New Generation of Ca²⁺ Indicators with Greatly Improved Fluorescence Properties," *J. Biol. Chem.*, vol. 260, no. 6, pp. 3440–3450, 1985.
- [22] X. Fan, I. M. White, S. I. Shopova, H. Zhu, J. D. Suter, and Y. Sun, "Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: a review.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 620, no. 1–2, pp. 8–26, Jul. 2008.
- [23] A. Kussrow, C. S. Enders, and D. J. Bornhop, "Interferometric methods for label-free molecular interaction studies.," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 2, pp. 779–92, Jan. 2012.
- [24] A. Ymeti, J. Greve, P. V Lambeck, T. Wink, S. W. F. M. van Hövell, T. a M. Beumer, R. R. Wijn, R. G. Heideman, V. Subramaniam, and J. S. Kanger, "Fast, ultrasensitive virus detection using a Young interferometer sensor.," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 394–397, Feb. 2007.
- [25] A. L. Washburn and R. C. Bailey, "Photonics-on-a-chip : recent advances in integrated waveguides as enabling detection elements for real-world , lab-on-a-chip biosensing

- applications,” *R. Soc. Chem.*, vol. 136, pp. 227–236, 2011.
- [26] R. Ince and R. Narayanaswamy, “Analysis of the performance of interferometry, surface plasmon resonance and luminescence as biosensors and chemosensors,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 569, pp. 1–20, May 2006.
- [27] R. W. Wood, “On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum,” *Proc. Phys. Soc. London*, pp. 269–275, 1902.
- [28] D. Pines and D. Bohm, “A Collective Description of Electron Interactions: II. Collection vs Individual Particle Aspects of the Interactions,” *Phys. Rev.*, vol. 85, no. 2, pp. 338–353, 1952.
- [29] A. Otto, “Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 410, pp. 398–410, 1968.
- [30] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundström, “Biosensing with surface plasmon resonance-how it all started,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 10, pp. i–ix, Jan. 1995.
- [31] J. Homola, S. Y. Sinclair, and G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review,” *Sensors Actuators B*, vol. 54, pp. 3–15, 1999.
- [32] P. Singh, “SPR Biosensors: Historical Perspectives and Current Challenges,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 229, pp. 110–130, 2016.
- [33] O. Hugon, P. Benech, and H. Gagnaire, “Surface plasmon chemical/biological sensor in integrated optics,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 51, pp. 316–320, Aug. 1998.
- [34] J. Čtyroký, J. Homola, P. V. Lambeck, S. Musa, H. J. W. M. Hoekstra, R. D. Harris, J. S. Wilkinson, B. Usievich, and N. M. Lyndin, “Theory and modelling of optical waveguide sensors utilising surface plasmon resonance,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 54, pp. 66–73, Jan. 1999.
- [35] J. Dostalek, J. Ctyroky, J. Homola, E. Brynda, J. Skalsky, P. Nekvindova, J. Spirkova, J. Skvor, and J. Schröfel, “Surface plasmon resonance biosensor based on integrated optical waveguide,” *Sensors Actuators B*, vol. 76, pp. 8–12, 2001.
- [36] P. Debackere, D. Taillaert, K. De Vos, S. Scheerlinck, P. Bienstman, and R. Baets, “Si based waveguide and surface plasmon sensors,” *Proc. SPIE*, vol. 6477, pp. 647719–647719–10, 2007.
- [37] X. D. Hoa, A. G. Kirk, and M. Tabrizian, “Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 23, no. 2, pp. 151–60, Oct. 2007.
- [38] A. V Kabashin, S. Patskovsky, and A. N. Grigorenko, “Phase and amplitude sensitivities

- in surface plasmon resonance bio and chemical sensing,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 23, pp. 21191–204, Nov. 2009.
- [39] J.-Y. Lee, H.-C. Shih, C.-T. Hong, and T. K. Chou, “Measurement of refractive index change by surface plasmon resonance and phase quadrature interferometry,” *Opt. Commun.*, vol. 276, no. 2, pp. 283–287, Aug. 2007.
- [40] T.-J. Wang and C.-W. Hsieh, “Surface plasmon resonance biosensor based on electro-optically modulated phase detection,” *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 19, pp. 2834–6, Oct. 2007.
- [41] Y.-H. Choi, G.-Y. Lee, H. Ko, Y. W. Chang, M.-J. Kang, and J.-C. Pyun, “Development of SPR biosensor for the detection of human hepatitis B virus using plasma-treated parylene-N film,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 56, pp. 286–94, 2014.
- [42] H. Bai, R. Wang, B. Hargis, H. Lu, and Y. Li, “A SPR aptasensor for detection of avian influenza virus H5N1,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 12, no. 9, pp. 12506–12518, 2012.
- [43] N. A. Peppas, J. Z. Hilt, A. Khademhosseini, and R. Langer, “Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology,” *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 1345–1360, 2006.
- [44] U. Jönsson, “Real-time biospecific interaction analysis,” in *Biosensors 92 Proceedings: The Second World Congress on Biosensors*, 2014.
- [45] Q. Yu, Y. Zhang, H. Wang, J. Brash, and H. Chen, “Anti-fouling bioactive surfaces,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 4, pp. 1550–1557, 2011.
- [46] K. Gawel, D. Barriet, M. Sletmoen, and B. T. Stokke, “Responsive Hydrogels for Label-Free signal transduction within biosensors,” *Sensors*, vol. 10, pp. 4381–4409, 2010.
- [47] B. K. Lavine, D. J. Westover, N. Kaval, N. Mirjankar, L. Oxenford, and G. K. Mwangi, “Swellable molecularly imprinted polyN-(N-propyl)acrylamide particles for detection of emerging organic contaminants using surface plasmon resonance spectroscopy,” *Talanta*, vol. 72, no. 3, pp. 1042–8, 2007.
- [48] R. D. Harris and J. S. Wilkinson, “Waveguide surface plasmon resonance sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 29, no. 1–3, pp. 261–267, Oct. 1995.
- [49] T. Schuster, R. Herschel, N. Neumann, and C. G. Schäffer, “Miniaturized Long-Period Fiber Grating Assisted Surface Plasmon Resonance Sensor,” *Lightwave*, vol. 30, no. 8, pp. 1003–1008, 2012.
- [50] G. Nemova and R. Kashyap, “Theoretical model of a planar integrated refractive index sensor based on surface plasmon-polariton excitation,” *Opt. Commun.*, vol. 275, no. 1, pp. 76–82, Jul. 2007.

- [51] G. Nemova and R. Kashyap, "Theoretical model of a planar integrated refractive index sensor based on surface plasmon-polariton excitation with a long period grating," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 24, no. 10, p. 2696, 2007.
- [52] A. Mateescu, Y. Wang, J. Dostalek, and U. Jonas, "Thin Hydrogel Films for Optical Biosensor Applications," *Membranes (Basel)*, pp. 40–69, 2012.
- [53] F. J. Xu, K. G. Neoh, and E. T. Kang, "Bioactive surfaces and biomaterials via atom transfer radical polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 719–761, 2009.
- [54] M. L. Davies, C. J. Hamilton, S. M. Murphy, and B. J. Tighe, "Polymer membranes in clinical sensor applications," *Biomaterials*, vol. 13, no. 14, pp. 971–978, 1992.
- [55] O. a. Raitman, V. I. Chegel, A. B. Kharitonov, M. Zayats, E. Katz, and I. Willner, "Analysis of NAD(P)⁺ and NAD(P)H cofactors by means of imprinted polymers associated with Au surfaces: A surface plasmon resonance study," *Anal. Chim. Acta*, vol. 504, no. 1, pp. 101–111, 2004.
- [56] C. Zhou, D. E. Heath, A. R. M. Sharif, S. Rayatpisheh, B. H. L. Oh, X. Rong, R. Beuerman, and M. B. Chan-Park, "High water content hydrogel with super high refractive index," *Macromol. Biosci.*, vol. 13, no. 11, pp. 1485–91, 2013.
- [57] Y. Wang, C.-J. Huang, U. Jonas, T. Wei, J. Dostalek, and W. Knoll, "Biosensor based on hydrogel optical waveguide spectroscopy," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 7, pp. 1663–1668, 2010.
- [58] B. S. Lee, Y. S. Chi, K. B. Lee, Y. G. Kim, and I. S. Choi, "Functionalization of poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) films on gold and Si/SiO₂ for immobilization of proteins and cells: SPR and QCM studies," *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 3922–3929, 2007.
- [59] S. Lofas and B. Johnsson, "A Novel Hydrogel Matrix on Gold Surfaces in Surface Plasmon Resonance Sensors for Fast and Efficient Covalent Immobilization of Ligands," *J. Chem. Soc.*, pp. 1526–1528, 1990.
- [60] G. Steiner, "Surface plasmon resonance imaging," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379, pp. 328–331, 2004.
- [61] J. S. Shumaker-parry, R. Aebersold, and C. T. Campbell, "Parallel , Quantitative Measurement of Protein Binding to a 120-Element Double-Stranded DNA Array in Real Time Using Surface Plasmon Resonance Microscopy," *Anal. Chem.*, vol. 76, pp. 2071–2082, 2004.
- [62] N. Bassil, E. Maillart, M. Canva, Y. Lévy, M.-C. Millot, S. Pissard, R. Narwa, and M. Goosens, "One hundred spots parallel monitoring of DNA interaction by SPR imaging of polymer-functionalized surfaces applied to the detection of cystic fibrosis mutations,"

- Sensors Actuators B*, vol. 94, pp. 313–323, 2003.
- [63] H. M. Grandin, M. Bally, M. Halter, and V. Janos, “Optical microarray biosensing techniques,” pp. 1442–1458, 2006.
- [64] R. Levicky and A. Horgan, “Physicochemical perspectives on DNA microarray and biosensor technologies,” *Trends Biotechnol.*, vol. 23, no. 3, pp. 143–9, Mar. 2005.
- [65] S. S. Zhao, N. Bukar, J. L. Toulouse, D. Pelechacz, R. Robitaille, J. N. Pelletier, and J. F. Masson, “Miniature multi-channel SPR instrument for methotrexate monitoring in clinical samples,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 64, no. February, pp. 664–670, 2015.
- [66] J. Homola, J. Dostalek, and J. Ctyroky, “A novel approach to surface plasmon resonance multichannel sensing,” in *SPIE*, 2001, vol. 4416, no. Icosn, pp. 86–89.
- [67] J. Homola, H. B. Lu, G. G. Nenninger, J. Dostálek, and S. S. Yee, “A novel multichannel surface plasmon resonance biosensor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 76, pp. 403–410, Jun. 2001.
- [68] E. K. Akowuah, T. Gorman, S. Haxha, and J. V. Oliver, “Dual channel planar waveguide surface plasmon resonance biosensor for an aqueous environment,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 23, pp. 24412–24422, Nov. 2010.
- [69] H. F. Taylor and A. Yariv, “Guided Wave Optics,” *Proc. IEEE*, vol. 62, no. 8, pp. 1044–1060, 1974.
- [70] D. Bucci, “Mise au point d’un duplexeur pompe/signal à base de guides segmentés en optique intégrée sur verre,” Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.
- [71] M. Casale, “Réalisation d’un laser DFB hybride sur substrat de verre,” Institut National Polytechnique de Grenoble, 2015.
- [72] A. Lupascu and A. Kevorkian, “Modeling ion exchange in glass with concentration dependent diffusion coefficients and mobilities,” *Opt. Eng.*, vol. 35, no. 6, pp. 1603–1610, 1996.
- [73] G. R. Hadley and R. E. Smith, “Full-vector waveguide modeling using an iterative finite-difference method with transparent boundary conditions,” *J. Light. Technol.*, vol. 13, no. 3, pp. 465–469, 1995.
- [74] J. Homola and J. Dostálek, *Surface plasmon resonance based sensors*. Springer, 2006.
- [75] W.-P. Huang, “Coupled-mode theory for optical waveguides: an overview,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 3, p. 963, 1994.
- [76] O. Hugon, “Conception et réalisation d’un transducteur à plasmon de surface en optique

- intégrée sur verre.,” Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [77] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, “Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes,” *ACS Photonics*, vol. 2, no. 3, pp. 326–333, 2015.
 - [78] A. Renaudin, R. Béland, J.-P. Cloarec, Y. Chevolot, V. Aimez, and P. G. Charette, “Surface acoustic waves (SAW) accelerated microfluidic mixing for improved microcalorimetry in biochips,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 131, no. 4, pp. 3303–3303, Apr. 2012.
 - [79] S. Tanev, D. Feng, S. Dods, V. Tzolov, Z. J. Jakubczyk, C. Chen, P. Berini, C. Wächter, H. F. Pinheiro, A. P. L. Barbero, and H. E. Hernández-figueroa, “Advances in the development of simulation tools for integrated optics devices: FDTD, BPM and mode solving techniques,” in *SPIE*, 2001, vol. 4277, no. 2001, pp. 1–20.
 - [80] S.-T. Chu and S. K. Chaudhuri, “A Finite-Difference Time-Domain Method for the Design and Analysis of Guided-Wave Optical Structures,” *J. Light. Technol.*, vol. 7, no. 12, pp. 2033–2038, 1989.
 - [81] J. Ctyroky, J. Homola, and M. Skalsky, “Modelling of surface plasmon resonance waveguide sensor by complex mode expansion and propagation method,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 29, pp. 301–311, 1997.
 - [82] D. F. G. Gallagher and T. P. Felici, “Eigenmode Expansion Methods for Simulation of Optical Propagation in Photonics - Pros and Cons,” in *Photonics West*, 2003, pp. 1–14.
 - [83] J. Homola and M. Skalsk, “Tuning of spectral operation range of a waveguide surface plasmon resonance sensor,” *Electron. Lett.*, vol. 33, no. 14, pp. 1246–1248, 1997.
 - [84] P. Lalanne and E. Silberstein, “Fourier-modal methods applied to waveguide computational problems,” *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 15, pp. 1092–4, Aug. 2000.
 - [85] D. Bucci, B. Martin, and A. Morand, “Study of propagation modes of bent waveguides and micro-ring resonators by means of the Aperiodic Fourier Modal Method,” in *Proceedings of the SPIE*, 2010, vol. 7597, pp. 7597–7597.
 - [86] D. Bucci, B. Martin, and A. Morand, “Application of the three-dimensional aperiodic Fourier modal method using arc elements in curvilinear coordinates.,” *J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis.*, vol. 29, no. 3, pp. 367–73, 2012.
 - [87] R. Charbonneau, C. Scales, I. Breukelaar, S. Fafard, N. Lahoud, G. Mattiussi, and P. Berrini, “Passive integrated optics elements based on long-range surface plasmon polaritons,” *J. Light. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 477–494, 2006.
 - [88] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical Constants of the Noble Metals,” *Phys. Rev.*

- B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [89] J. C. Roulet, R. Völkel, H. P. Herzig, E. Verpoorte, N. F. De Rooij, and R. Dändliker, “Fabrication of multilayer systems combining microfluidic and microoptical elements for fluorescence detection,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 10, no. 4, pp. 482–491, 2001.
 - [90] M. Schubert, M. Arras, G. Mayer, and T. Henkel, “Optofluidic chip system with integrated fluidically controllable optics,” in *SPIE Proceedings OSA*, 2016, vol. 7371, pp. 7371131–7371134.
 - [91] T. Allenet, D. Bucci, F. Geoffray, F. Canto, L. Couston, E. Jardinier, and J.-E. Broquin, “Packaged integrated opto-fluidic solution for harmful fluid analysis,” in *SPIE Proceedings*, 2016, vol. 9750, pp. 975011–1–11.
 - [92] E. Jardinier, “Co-intégration de fonctions optiques et microfluidiques sur verre pour l’analyse chimique en milieu hostile,” 2013.
 - [93] F. Rehouma, D. Persegol, and A. Kevorkian, “A new fabrication method for waveguides with controlled surface-interaction length,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 29, no. 1–3, pp. 406–409, 1995.
 - [94] A. Tervonen, B. R. West, and S. Honkanen, “Ion-exchanged glass waveguide technology: a review,” *Opt. Eng.*, vol. 50, no. 7, p. 071107 1–071107 15, 2011.
 - [95] L. Onestas, D. Bucci, E. Ghibaudo, and J. E. Broquin, “Vertically integrated broadband duplexer for erbium-doped waveguide amplifiers made by ion exchange on glass,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 23, no. 10, pp. 648–650, 2011.
 - [96] M. Casale, D. Bucci, L. Bastard, and J. E. Broquin, “Hybrid erbium-doped DFB waveguide laser made by wafer bonding of two ion-exchanged glasses,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7466–7470, 2015.
 - [97] A. Schimpf, “Réalisation d’un capteur intégré optique et microfluidique pour la mesure de concentration par effet photothermique,” 2006.
 - [98] Y. Golan, L. Margulis, and I. Rubinstein, “Vacuum-deposited gold films,” *Surf. Sci.*, vol. 264, no. 3, pp. 312–326, 1992.
 - [99] S. H. Hong, C. K. Kong, B. S. Kim, M. W. Lee, S. G. Lee, S. G. Park, E. H. Lee, and B. H. O, “Implementation of surface plasmon resonance planar waveguide sensor system,” *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 1315–1318, 2010.
 - [100] A. Parisi, A. C. Cino, A. C. Busacca, M. Cherchi, and S. Riva-Sanseverino, “Integrated Optic Surface Plasmon Resonance Measurements in a Borosilicate Glass Substrate,” *Sensors*, vol. 8, no. 11, pp. 7113–7124, Nov. 2008.

-
- [101] C. R. Lavers and J. S. Wilkinson, "A waveguide-coupled surface-plasmon sensor for an aqueous environment," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 22, no. 1, pp. 75–81, 1994.
- [102] H. E. De Bruijn, R. P. H. Kooyman, and J. Greve, "Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors : some considerations," *Appl. Opt.*, vol. 31, no. 4, pp. 440–442, 1992.
- [103] C. Thirstrup and W. Zong, "Data analysis for surface plasmon resonance sensors using dynamic baseline algorithm," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 796–802, May 2005.
- [104] R. Béland, "Développement d'un biocapteur couplant la résonance des plasmons de surface et la microcalorimétrie pour le suivi des interactions moléculaires à l'interface liquide/solide," 2013.
- [105] G. G. Nenninger and M. Piliarik, "Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons," vol. 2038, 2002.
- [106] P. Tobiška and J. Homola, "Advanced data processing for SPR biosensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 107, no. 1 SPEC. ISS., pp. 162–169, 2005.
- [107] S. Elhadj, G. Singh, and R. F. Saraf, "Optical properties of an immobilized DNA monolayer from 255 to 700 nm.," *Langmuir*, vol. 20, no. 13, pp. 5539–43, Jun. 2004.
- [108] O. Tokel, U. H. Yildiz, F. Inci, N. G. Durmus, O. O. Ekiz, B. Turker, C. Cetin, S. Rao, K. Sridhar, N. Natarajan, H. Shafiee, A. Dana, and U. Demirci, "Portable microfluidic integrated plasmonic platform for pathogen detection.," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9152, 2015.
- [109] J. Čtyroký, F. Abdelmalek, W. Ecke, and K. Usbeck, "Modelling of the surface plasmon resonance waveguide sensor with Bragg grating," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 31, no. 9, pp. 927–941, Oct. 1999.
- [110] A. M. Vengsarkar, P. J. Lemaire, J. B. Judkins, V. Bhatia, T. Erdogan, and J. E. Sipe, "Long-Period Fiber Gratings as Band-Rejection Filters," *J. Light. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 58–65, 1996.
- [111] D. Bucci, J. Grelin, E. Ghibaudo, and J. Broquin, "Experimental validation of simple model for ion-exchanged periodically segmented waveguides," *Electron. Lett.*, vol. 42, no. 16, pp. 9–10, 2006.
- [112] Y. Chu, W. Hsu, C. Lin, and W. Wang, "Surface plasmon resonance sensors using silicon-silicon optical waveguides," *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 48, no. 5, pp. 955–957, 2006.
- [113] M. Mitsushio, K. Miyashita, and M. Higo, "Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and

- Al,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 125, no. 2, pp. 296–303, 2006.
- [114] J. R. Sambles, G. W. Bradbery, and F. Yang, “Optical excitation of surface plasmon, an introduction,” *Contemp. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 173–183, 1991.
- [115] V. Chabot, “Fluorescence par résonance de plasmons de surface appliquées à l’imagerie cellulaire,” 2013.
- [116] a. Abdelghani, C. Veillas, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, and H. Gagnaire, “Stabilization of a surface plasmon resonance (SPR) optical fibre sensor with an ultra-thin organic film: application to the detection of chloro-fluoro-carbon (CFC),” *Synth. Met.*, vol. 90, no. 3, pp. 193–198, 1997.

RÉSUMÉ

Malgré le nombre croissant de capteurs dans les domaines de la chimie et la biologie, il reste encore à étudier en profondeur la complexité des interactions entre les différentes molécules présentes lors d'une détection à l'interface solide-liquide. Dans ce cadre, il est de tout intérêt de croiser différentes méthodes de détection afin d'obtenir des informations complémentaires.

Le principal objectif de cette étude est de dimensionner, fabriquer et caractériser un détecteur optique intégré sur verre basé sur la résonance plasmonique de surface, destiné à terme à être combiné avec d'autres techniques de détection, dont un microcalorimètre. La résonance plasmonique de surface est une technique reconnue pour sa sensibilité adaptée à la détection de surface, qui a l'avantage d'être sans marquage et permet de fournir un suivi en temps réel de la cinétique d'une réaction. L'avantage principal de ce capteur est qu'il a été dimensionné pour une large gamme d'indice de réfraction de l'analyte, allant de 1,33 à 1,48. Ces valeurs correspondent à la plupart des entités biologiques associées à leurs couches d'accroche dont les matrices de polymères, présentées dans ce travail.

Étant donné que beaucoup d'études biologiques nécessitent la comparaison de la mesure à une référence ou à une autre mesure, le second objectif du projet est d'étudier le potentiel du système SPR intégré sur verre pour la détection multi-analyte.

Les trois premiers chapitres se concentrent sur l'objectif principal du projet. Le dimensionnement du dispositif est ainsi présenté, basé sur deux modélisations différentes, associées à plusieurs outils de calcul analytique et numérique. La première modélisation, basée sur l'approximation des interactions faibles, permet d'obtenir la plupart des informations nécessaires au dimensionnement du dispositif. La seconde modélisation, sans approximations, permet de valider le premier modèle approché et de compléter et affiner le dimensionnement. Le procédé de fabrication de la puce optique sur verre est ensuite décrit, ainsi que les instruments et protocoles de caractérisation. Un dispositif est obtenu présentant des sensibilités volumiques entre 1000 nm/RIU et 6000 nm/RIU suivant l'indice de réfraction de l'analyte. L'intégration 3D du guide grâce à son enterrage sélectif dans le verre confère au dispositif une grande compacité, le rendant adapté à la cointégration avec un microcalorimètre en particulier.

Le dernier chapitre de la thèse présente l'étude de plusieurs techniques de multiplexage spectral adaptées à un système SPR intégré, exploitant en particulier la technologie sur verre. L'objectif est de fournir au moins deux détections simultanées. Dans ce cadre, plusieurs solutions sont proposées et les dispositifs associés sont dimensionnés, fabriqués et testés.

Mots clés : Résonance plasmonique de surface, optique intégrée sur verre, biocapteur, échange d'ion, détection multi-analyte, microfabrication

ABSTRACT

In spite of the growing number of available biosensors, many biochemical reactions and biological components have not yet been studied in detail. Among them, some require the combination of several detection techniques in order to retrieve enough information to characterize them fully. An unknown reaction based, for example, on DNA hybridization could be characterized with an electrochemical sensor, a mechanical sensor and an optical sensor, each giving a different type of information.

The main objective of the work presented here is to design, fabricate and characterize a flexible integrated optical biosensor based on surface plasmon resonance, intended to be then combined with other detection techniques, and in particular, a microcalorimeter. Surface Plasmon Resonance (SPR) is well known to be a sensitive technique for surface-based biochemical detection. It has the advantage to be an unlabeled method and provides real time information on the kinetics of a reaction. The flexibility of the proposed SPR biosensor comes from the fact that it is designed for a large range of analyte refractive indices, from 1.33 to 1.48. These values are suitable for most biological entities and their ligand layers, and especially for hydrophilic polymer matrices used to trap DNA or protein entities and introduced in this work.

As several biochemical studies require the simultaneous comparison of measurements to a reference or to another measurement, the second objective of this project is to study the potential of multi-analyte detection in an integrated SPR device on glass.

The first three chapters of the thesis are focused on the main objective. The design based on two different models is presented, at the same time as the related simulation tools. The first model is based on the weak coupling approximation and permits to obtain most of the information for the device's design. The second model, having no approximation, is used to validate the first model and complete and refine the design. The fabrication process of the glass chip is then introduced, as well as the characterization instruments and protocols. A device is obtained, with a volumetric sensitivity between 1000 nm/RIU and 6000 nm/RIU depending on the analyte refractive index. The 3D integration of the waveguide within the glass substrate makes the device extremely compact and adapted to the integration with the microcalorimeter in particular.

The last chapter describes the study of several spectral multiplexing techniques adapted to an integrated SPR system using the glass technology. The goal is to provide at least two simultaneous measurements. Several detection techniques are examined and the related devices are designed, fabricated and characterized.

Key words: Surface Plasmon Resonance, Glass Integrated Optics, Biosensing, Ion Exchange, Multianalyte Detection, Microfabrication